

**Neue Reaktionen von Cyclopropenonen
mit ungesättigten Nucleophilen**

Walter Ziegler

1974





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551924_0092

Neue Reaktionen von Cyclopropenonen
mit ungesättigten Nucleophilen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Walter Ziegler
aus
Kleinweil

1974



1. Berichterstatter: Prof. R. GOMPPER

2. Berichterstatter: Prof. K. GOLLNICK

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1970 bis Januar 1974 am Institut für organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

danke ich für viele wertvolle Ratschläge und das stets fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H.U. Wagner für die zahlreichen wertvollen Diskussionen und Hinweise, sowie für die Durchführung von HMO-Berechnungen.

Daneben möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen für häufige anregende Diskussionen bedanken.

Dank schulde ich den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors für die zuverlässige Anfertigung von Analysen und die Aufnahme von Spektren.

Zu Dank verpflichtet bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

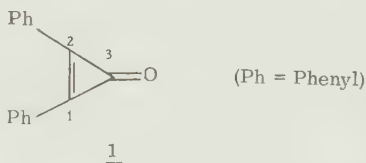
	Seite
A. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Allgemeiner Teil</u>	13
I. Umsetzungen von Cyclopropenonen mit Iminokohlensäurederivaten	13
1. Reaktionen von Diarylcyclopropenonen mit Guanidinen	13
1.1 Umsetzung von DPCP mit N,N,N',N'-Tetramethylguanidin	13
1.2 Umsetzung von Bis-(4-tert.butyl-phenyl)-cyclopropenon (27) mit Tetramethylguanidin (21)	16
1.3 Diskussion des Ablaufs der Reaktion von DPCP mit 21	16
2 Umsetzung von DPCP mit Pentamethylguanidin (42)	20
2.1 Isolierung von 4,5-Dioxo-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin (41).	20
2.2 Nachweis von 5,5-Bis-dimethylamino-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin- 4-on (43) als Primärprodukt bei der Umsetzung von DPCP mit 21	21
3 Kondensationsreaktionen der Pyrrol-Derivate 19, 22, 43 und 44 mit Malodinitril.	23
4 Umsetzungen von substituierten Diphenylcyclopropenonen mit Pentamethylguanidin (42)	31
5 Umsetzung von DPCP mit N,N,N',N'-Tetramethyl-N'-phenylguanidin (66) .	32
6 Reaktion von S,N,N,N -Tetramethylisothioharnstoff (68) mit DPCP.	32
7 Zusammenfassung	33
II. Umsetzungen von Cyclopropenonderivaten mit Amidinen	35
1 Additionen von DPCP an Acetamide.	35
1.1 Reaktionen von DPCP mit N,N',N'-Trimethylacetamidin (81)	36
1.2 Umsetzung von DPCP mit N,N-Dimethyl-N'-phenylacetamidin (90)	39
2 Reaktionen cyclischer Amidine mit Cyclopropenon-Derivaten.	40
2.1 Umsetzung von DPCP mit 2-Methylimino-1-methyl-pyrrolidin (95)	40
2.2 Umsetzung von Bis-(4-chlorphenyl)-cyclopropenon (29) mit 2-Methylimino- 1-methyl-pyrrolidin (95)	42
2.3 Umsetzung von DPCP bzw. Bis-(4-tert.butyl-phenyl)-cyclopropenon (27) mit 2-Dimethylamino-1-pyrrolin (100)	42
2.4 Reaktionen von Cyclopropenonen mit 2-Dialkylamino-1-azirinen	43
2.4.1 Umsetzung von DPCP mit 2-Piperidino-3,3-dimethyl-1-azirin (109)	45
2.4.2 Umsetzungen von Bis-(4-chlorphenyl)-cyclopropenon (29) bzw. Bis-(4-tert.butyl-phenyl)-cyclopropenon (27) mit dem Azirin 109	48

	Seite
2.4.3 Reaktion von Diphenylcyclopropenthion (78) mit 109	49
2.4.4 Umsetzung von DPCP bzw. Diphenylcyclopropenthion (78) mit 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-1-azirin (132)	51
3 Umsetzung von DPCP mit N,N-Dimethyl-N'-phenyl-formamidin (135)	52
4 Umsetzungen von DPCP mit 2-Aziridinyl-azomethinen	56
4.1 Reaktion von DPCP mit 2-Aziridinyl-1-pyrrolin	56
4.2 Reaktion von DPCP mit 7-Aziridinyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin (161) ..	60
III. Reaktionen von DPCP mit Imidsäureestern	60
1 Umsetzung von DPCP mit 7-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin (163) ..	60
2 Umsetzung von DPCP mit 2-Methoxy-1-pyrrolin (165)	61
3 Umsetzung von DPCP mit 2-Methoxy-3,4,4-trimethyl-1-azetin (167)	62
4 Reaktion von DPCP mit 2-Methoxy-4,4-dimethyl-1-azetin (171)	64
5 Umsetzung von DPCP mit 2-Methyl-1-oxazolin (173)	65
6 Reaktion von DPCP mit 2-Methylmercapto-1-pyrrolin (175)	66
IV. Umsetzung von 2,3-Diphenyl-4,4-dicyan-triafulven (184) mit 1-Diäthylamino-1-propin (183)	67
V. Kondensationen von Cyclopropenonen mit CH-aciden Verbindungen	71
1 Umsetzung von DPCP mit 1-Benzyl-1-phenyl-2,2-dicyan-äthylen (199) ...	71
1.1 HMO-Berechnungen zu den Elektronenspektren von Vinyl-triafulvenen. ...	72
2 Umsetzung von Bis-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropenon (203) mit 1-Benzyl-1-phenyl-2,2-dicyan-äthylen (199)	75
3 Umsetzung von DPCP mit 2-Amino-1-cyan-glutaconsäurenitril (206)	76
4 Umsetzung von DPCP mit Thiochromon-essigsäure-(2)-äthylester (209) ..	76
5 Umsetzung von DPCP mit 2,2-Dibenzyl-1,1-dicyan-äthylen (212)	78
VI. Elektronenspektren von "push-pull"-substituierten Trienen	79
1.1 Reaktion von 2,2-Diäthyl-1,1-dicyan-äthylen (219) mit 2-Methylmercapto- benzodithiolium-methosulfat (220)	80
1.2 Reaktion von 219 mit 2-Methylmercapto-1,3-dithiolanium-methosulfat (223)	81
2 Reaktionen von 220 und 223 mit den 1,1-Dibenzyl-äthylenen 212 und 225. ...	81
3 Reaktionen der Trithiocarbeniumsalze 220 und 223 mit Cyclohexylden- malodinitril (228)	82
4 Umsetzungen von 223 mit Δ^1 -Tetrahydrobenzyliden-malodinitril (214) und mit 3-Dicyanmethylen-1,5,5-trimethylcyclohexen (215); Reaktion von 220 mit 214	83

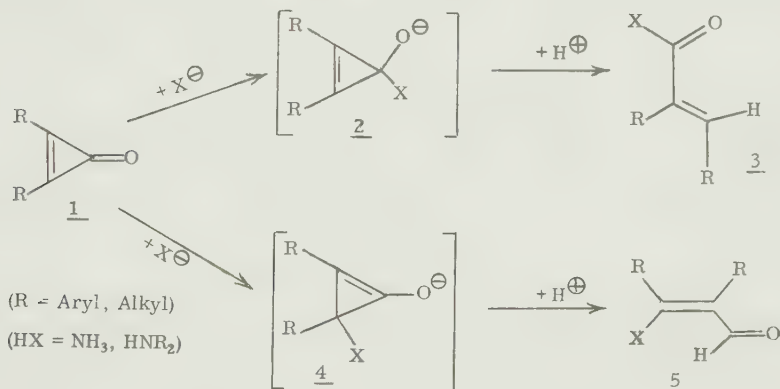
5	HMO-Modellberechnungen zu den Elektronenspektren von mercapto-substituierten Olefinen	85
6	Abbildungen der Elektronenspektren (in Chloroform)	89
C.	<u>Experimenteller Teil</u>	93
	Versuchsbeschreibung.	94
D.	<u>Zusammenfassung</u>	117
E.	<u>Literaturverzeichnis</u>	119

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahre 1958 gelang erstmalig die Synthese eines Cyclopropenon-Derivates (Lit. 1, 2), und es wurde damit erneut eine Vorhersage der HMO-Theorie bestätigt (Lit. 3). Während das heute relativ bequem zugängliche Diphenylcyclopropenon (1) (in der vorliegenden Arbeit mit DPCP abgekürzt) anfänglich vor allem theoretisches Interesse erweckt hat, findet es jetzt, besonders auf Grund seiner Fähigkeit zu Cycloadditionen, Verwendung als Zwischenprodukt (Lit. 4).



Das Cyclopropenon-System besitzt auf Grund seiner starken Ringspannung eine ungewöhnliche Reaktionsfreudigkeit (siehe neuere Literaturzusammenfassungen: Lit. 4, 5, 6). Wie allen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen ist ihm ein ambivalenter elektrophiler Charakter eigen, d.h. als reaktive Stellen können die Zentren 1 (bzw. 2) und 3 bei einer Umsetzung um ein nucleophiles Agens konkurrieren:

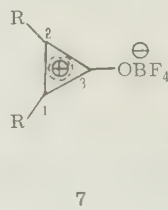
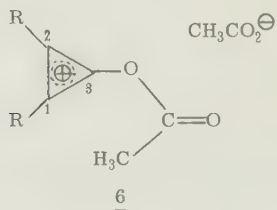


Die auftretenden Primäraddukte 2 bzw. 4 sind nicht isolierbar; sie erleiden eine sofortige Ringöffnung zu 3 bzw. 5.

Man kann die Reaktionen von Cyclopropenonen mit Nucleophilen untergliedern in

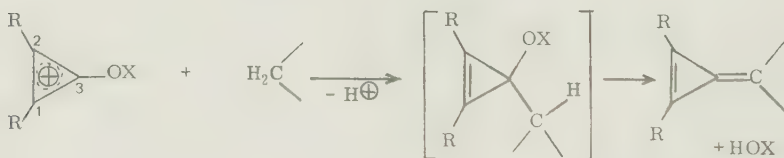
1. Kondensationen,
2. Anlagerungen unter Ringöffnung und
3. Additionen unter Ringerweiterung.

Die Kondensationsreaktionen mit methylenaktiven Verbindungen führen unter Erhalt des Dreirings zu Triäfulvenen (Lit. 7-12). In den meisten Fällen agiert bei derartigen Umsetzungen nicht das Cyclopropenonsystem selbst als Elektrophil, sondern eine "aktivierte Form" wie 6 oder 7, die durch Einwirkung des Lösungsmittels (Acetanhydrid) oder eines Katalysators gebildet wird.



Die Reaktionen unterliegen thermodynamischer Kontrolle:

Eine Addition am C-1 des Dreirings (6 oder 7) bringt keine Möglichkeit einer nachfolgenden Stabilisierung, wie dies bei einem Angriff am C-3 durch den Austritt von HOX (X = CH₃CO, BF₃) der Fall ist. Es ergibt sich somit folgendes allgemeines Reaktionsschema:



Bei den Anlagerungen unter Ringöffnung wurden sowohl Reaktionsprodukte, bei denen ein Primärangriff am C-1 erfolgt ist, als auch solche, bei denen der Ketokohlenstoff C-3 attackiert wurde, gefunden. Nach D. Wendisch (Lit. 5) soll dabei der Angriff an der Carbonylgruppe bevorzugt sein. Eine genauere Literaturstudie ergibt jedoch, daß vor allem "weiche" Nucleophile (Lit. 13) an der Doppelbindung im Ring angreifen.

Der Unterschied zwischen Reaktionen α,β -ungesättigter Systeme (Michaelssysteme) und DPCP mit Nucleophilen ergibt sich aus der Fähigkeit von DPCP, eine Ringöffnung einzugehen: Während bei einer gewöhnlichen Michael-Addition eine Anlagerung des (weichen) Nucleophils an die CC-Doppelbindung bevorzugt ist, geht das DPCP unter

Ringöffnung eine formale 1,3-Addition ein.

Für qualitative Voraussagen wurde eine HMO-Berechnung des Acroleins (8) und des unsubstituierten Cyclopropenons (9) vorgenommen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengestellt⁺.

Für die Reaktivität mit Nucleophilen in "orbital-kontrollierten Reaktionen" ist nach der "frontier-electron"-Methode von Fukui et al. (Lit. 14) die Elektronendichte im tiefsten besetzten Molekülorbital (LUMO) maßgebend. Ein nucleophiler Angriff ist an der Stelle mit der größten Elektronendichte im LUMO zu erwarten, beim Acrolein also am Zentrum 4 (siehe Abb. 2).

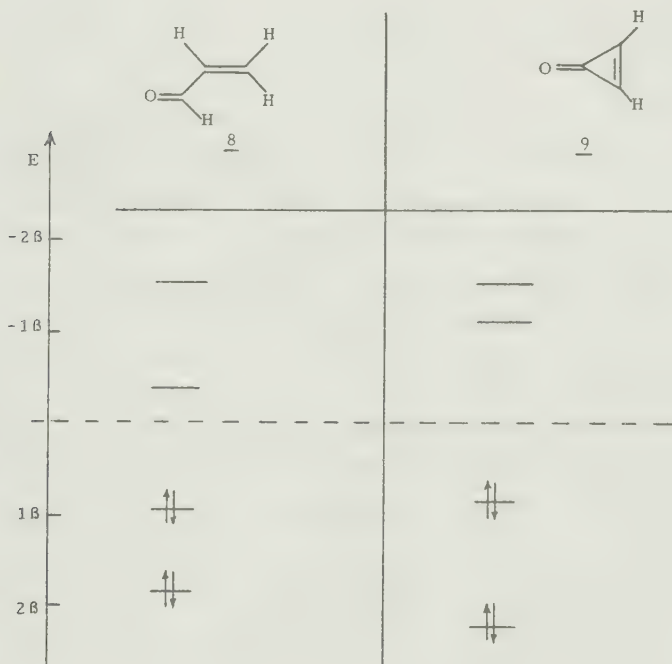


Abb. 1 Termschemata von Acrolein und Cyclopropenon

⁺ Zur Berechnung diente ein HMO-Programm von H.U. Wagner am Telefunken TR 440-Rechner des Leibniz-Rechenzentrums der Bayrischen Akademie der Wissenschaften.

Heteroparameter für die Carbonylgruppe:

$$\alpha_O = \alpha_C + 1\beta;$$

$$\beta_{CO} = \beta_{CC}$$

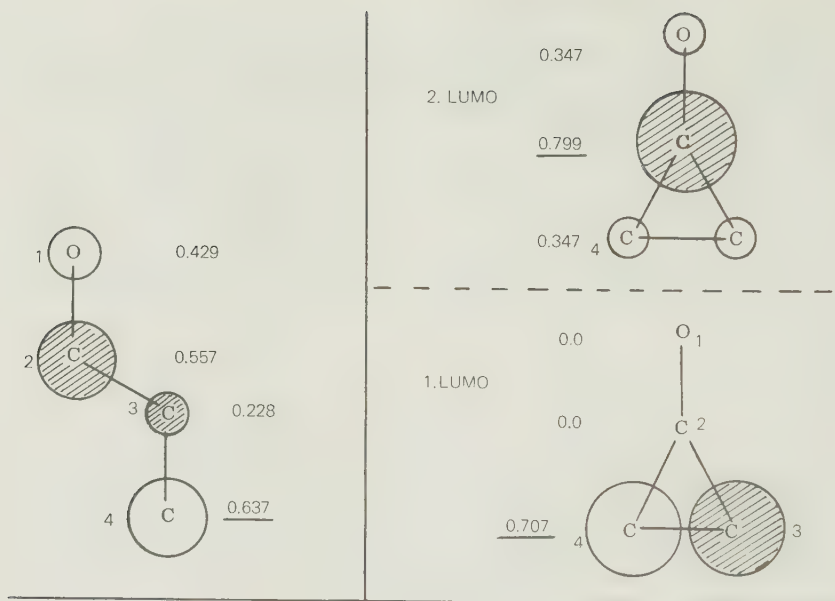


Abb. 2 HMO-Elektronendichteverteilung in den LUMO's von Acrolein und Cyclopropanon

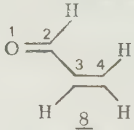
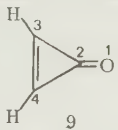
Die Energieniveaus der beiden antibindenden Orbitale des Cyclopropanons weisen einen so geringen Unterschied auf, daß man auch das zweite unbesetzte MO nicht unberücksichtigt lassen kann. In einem "Reaktivitätsparameter", der Superdelokalisierbarkeit S_μ , werden alle unbesetzten MO's mit in Betracht gezogen:

$$S_\mu^{\text{elec.}} = \sum_i^{\text{unbesetzt}} \frac{2 \cdot c_{i\mu}^2}{m_i}$$

($c_{i\mu}$ = Hückelkoeffizient; m_i = Eigenwert des i-ten Orbitals)

In Tabelle 1 sind die Werte der Ladung (q_μ), der Koeffizientenquadrate ($c_{i\mu}^2$) und der Superdelokalisierbarkeit (S_μ) für die Zentren 2 und 4 in den LUMO's von 8 und 9 einander gegenübergestellt.

Tabelle 1 HMO-Daten von Acrolein (8) und Cyclopropenon (9)

				
Atomnummer	2	4	2	4
q_μ	+0.333	+0.229	+0.277	+0.241
$c_{i\mu}^2$ (2. LUMO)	0.333	0.184	0.639	0.120
$c_{i\mu}^2$ (1. LUMO)	0.333	0.431	0.0	0.500
S_μ	2.34	2.72	0.98	1.18

Aus den S_μ -Werten, die ein Maß für die Reaktivität eines Zentrums darstellen, ist zu entnehmen, daß bei beiden Verbindungen Reaktionen im Sinne einer Michael-Addition gegenüber einer Addition an der Carbonylgruppe bevorzugt sein sollten.

Das Cyclopropenon sollte entsprechend seinen kleineren Werten für die Superdelokalierbarkeit gegenüber Nucleophilen weniger reaktiv sein als das Acrolein. Die experimentell gefundene große Reaktionsfreudigkeit von 9 muß durch einen Ringspannungseffekt verursacht werden: Die Anlagerung eines Nucleophils an den Cyclopropenonring geht mit einer Umhybridisierung, d.h. einem Nachlassen der Baeyer-Spannung, einher. Der damit verbundene Energiegewinn bewirkt eine Absenkung der Aktivierungsenergie.

Die vorstehenden Berechnungen besitzen selbstverständlich nur qualitativen Charakter, da die einfache HMO-Theorie z.B. die Elektronenabstoßung und die Überlappungsintegrale zwischen benachbarten Zentren vernachlässigt (Lit. 15, 16). Das Modell stellt jedoch eine nützliche Näherung dar: In Übereinstimmung mit der Theorie greifen z.B. metallorganische Verbindungen und ebenso elektronenreiche Olefine fast ausschließlich am C-1 der Cyclopropenone an (Lit. 17-21).

Einen Rückschluß auf die wirkliche Elektronendichteverteilung im DPCP erlaubt möglicherweise sein ^{13}C -NMR-Spektrum:

Das in unserem Auftrag an der Technischen Universität München ⁺ gemessene ¹³C-NMR-Spektrum von DPCP in Deuterochloroform-Lösung zeigt eine erstaunliche Ähnlichkeit zum Spektrum des Triphenylcyclopropenylum-Kations (10) (Lit. 22).

Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von DPCP.

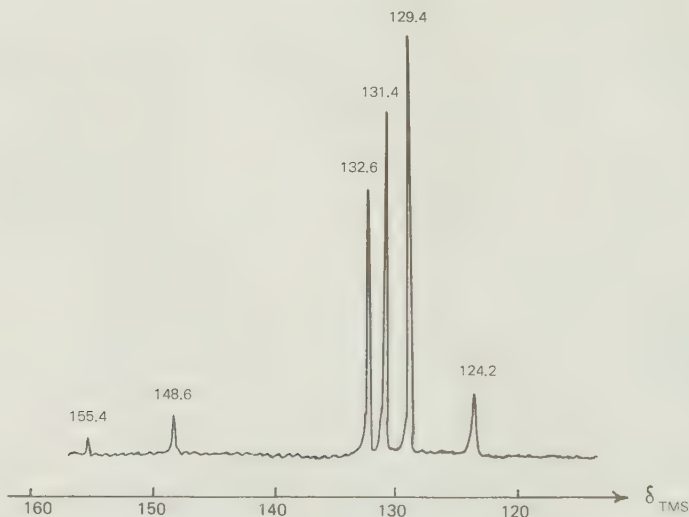


Abb. 3 Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektrum (22.63 MHz) von DPCP in CDCl₃ (chemische Verschiebungen δ [ppm] relativ zu internem Tetramethylsilan)

Die Zuordnung der einzelnen Signale von 1 (siehe Abb. 4) zu den angegebenen C-Atomen wurde auf Grund der Intensitätsverteilung und der chemischen Verschiebungen im Vergleich mit den Verbindungen 10 bis 13 (Lit. 22, 23) vorgenommen.

⁺ Herrn Aicher danke ich für die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums.

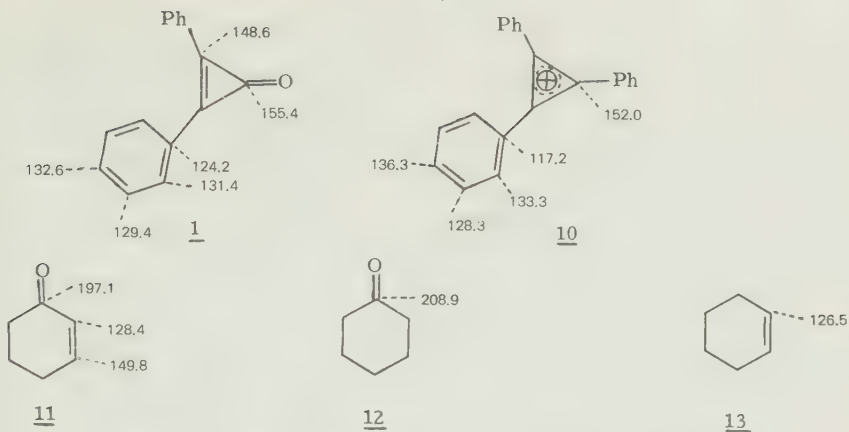


Abb. 4 ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **1** und einigen "Vergleichsverbindungen" (δ [ppm] relativ zu TMS)

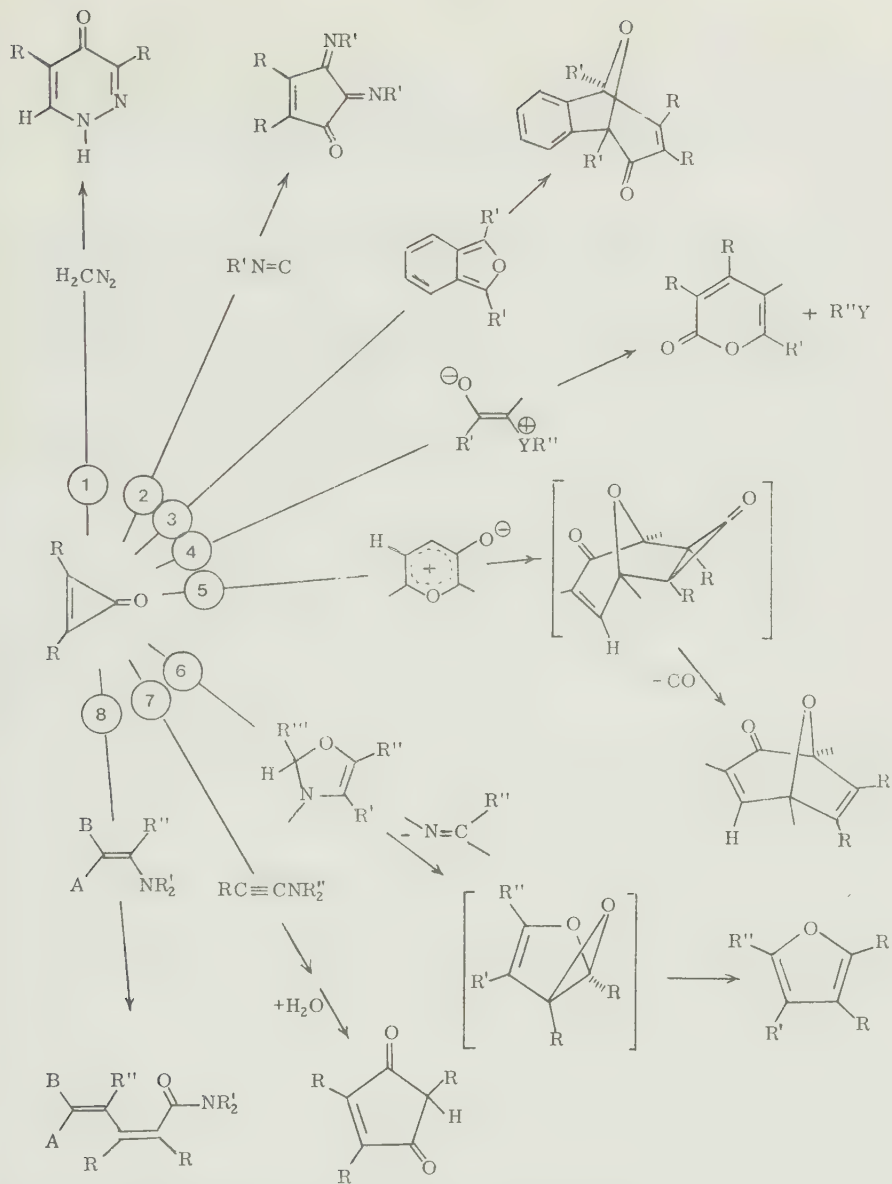
In den letzten Jahren verlagerte sich das Interesse an der Cyclopropenonchemie immer mehr zu Gunsten der Additionen unter Ringverweiterung.

In Abbildung 5 ist ein Überblick derartiger Reaktionen von DPCP, dem wichtigsten Cyclopropenon-Derivat, mit ungesättigten Systemen gegeben. Es handelt sich dabei im einzelnen um die Umsetzungen von DPCP mit

- 1) Diazoalkanen (Lit. 24-27)
- 2) Isonitrilen (Lit. 28-30),
- 3) Diphenylisobenzofuran (Lit. 31),
- 4) N-, S- und P-Yliden (Lit. 32-37),
- 5) Heteroaromatischen Betainen (Lit. 38, 39),
- 6) Δ^4 -Oxazolin-Derivaten (Lit. 40, 41),
- 7) Inamin (Lit. 42),
- 8) Enaminen (Lit. 19-21, 26, 43-45),
- 9) Keten-X,N-acetalen (X = O, N, S) (Lit. 46, 47),
- 10) Fünfring-Heteroaromaten (Lit. 48, 49),
- 11) N-haltige Sechsringaromaten (Lit. 25, 50, 51),
- 12) Azirinen (Lit. 52),
- 13) Azomethinen (Lit. 53, 54),
- 14) Azomethinylliden (Lit. 31, 41, 55) und
- 15) 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol (Lit. 56).



Abb. 5 Reaktionen von DCPC (R = Phenyl) mit ungesättigten Systemen



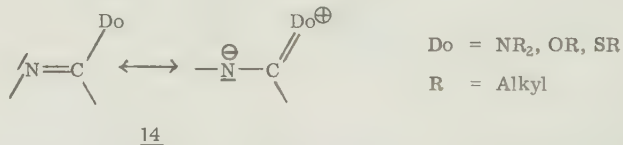
(+ Nebenprodukte)

Über Reaktionen des unsubstituierten Cyclopropenons (9), die in vielen Fällen einen andersartigen Verlauf als die mit DPCP nehmen, berichteten Breslow et al. (Lit. 18, 57).

Ein großer Teil dieser Publikationen erschien erst nach Beginn der vorliegenden Untersuchungen.

Zu Beginn dieser Arbeit war bekannt, daß sich die stark nucleophilen Keten-X,N-acetale (X = O,N,S) relativ leicht mit DPCP bzw. seinem Thio-Analogen vereinigen (Lit. 46, 47).

Der formale Ersatz eines Kohlenstoffatoms in Olefinen durch Stickstoff führt zu den "Schiff-Basen" (Azomethinen). Wegen des freien Elektronenpaares am Stickstoff besitzen derartige Verbindungen von vornherein eine gewisse Nucleophilie. Aber auch im π -System wird wegen der Polarität der CN-Doppelbindung eine Elektronenanhäufung am Stickstoff induziert, die sich durch Einführung elektronenabgebender Substituenten am Iminokohlenstoff beträchtlich steigern läßt:



Imidsäure-Derivate vom Typ 14 eignen sich ausgezeichnet zu Cycloadditionen, z.B. mit Heterokumulenen (Lit. 58). Ihre Umsetzungen mit Cyclopropenon-Derivaten sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden.

Zunächst einige Vorbemerkungen zur Reaktionsweise von Cyclopropenonen mit elektronenreichen Doppelbindungssystemen.

Polaren, ungesättigten Verbindungen stehen für eine Addition an das Cyclopropenonssystem prinzipiell drei Wege offen, die bereits alle verwirklicht worden sind.



- Ein Beispiel für eine Addition an die Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 von 1 stellt dessen Umsetzung mit 1-Dimethylamino-2-phenylacetylen dar (Lit. 42).
- Eine Addition an die semicyclische Doppelbindung wird als Primärschritt bei den Umsetzungen gewisser Triafulvene mit Inaminen vermutet (Lit. 59). Ein Vierring-

addukt konnte bisher nur bei einer Reaktion mit einem Elektrophil (Tetracyan-äthylen) abgefangen werden (Lit. 60).

- c) Eine Addition unter Ringöffnung zwischen C-1 und C-3 ist bei der Dimerisation von 1 gegeben (Lit. 25, 26).

Eine besondere Variante dieses Reaktionstyps fanden Dreiding und Mitarbeiter (Lit. 19); die Entstehung von Produkten des Strukturtyps 16, 17 und 18 lassen sich über die Ausbildung eines Betains vom Typ 15 erklären.

H.U. Wagner konnte bei der Umsetzung eines Methylencyclopropens mit einem Keten-aminale eine (wahrscheinlich dipolare) Zwischenstufe kinetisch nachweisen (Lit. 61). Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses hat das erweiterte Schema von Dreiding folgendes Aussehen (siehe Abb. 6, S. 12).

Es war ein Teil der Aufgabe vorliegender Arbeit, Reaktionen arylsubstituierter Cyclopropenone mit elektronenreichen Azomethinen unter Variation der Donorreste zu untersuchen. In einem zweiten Teil der Arbeit sollten Umsetzungen von Cyclopropenonen und Trithiocarbeniumsalzen mit bifunktionell CH-aciden Verbindungen studiert und die Elektronenspektren der entstehenden Verbindungen im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution untersucht werden.

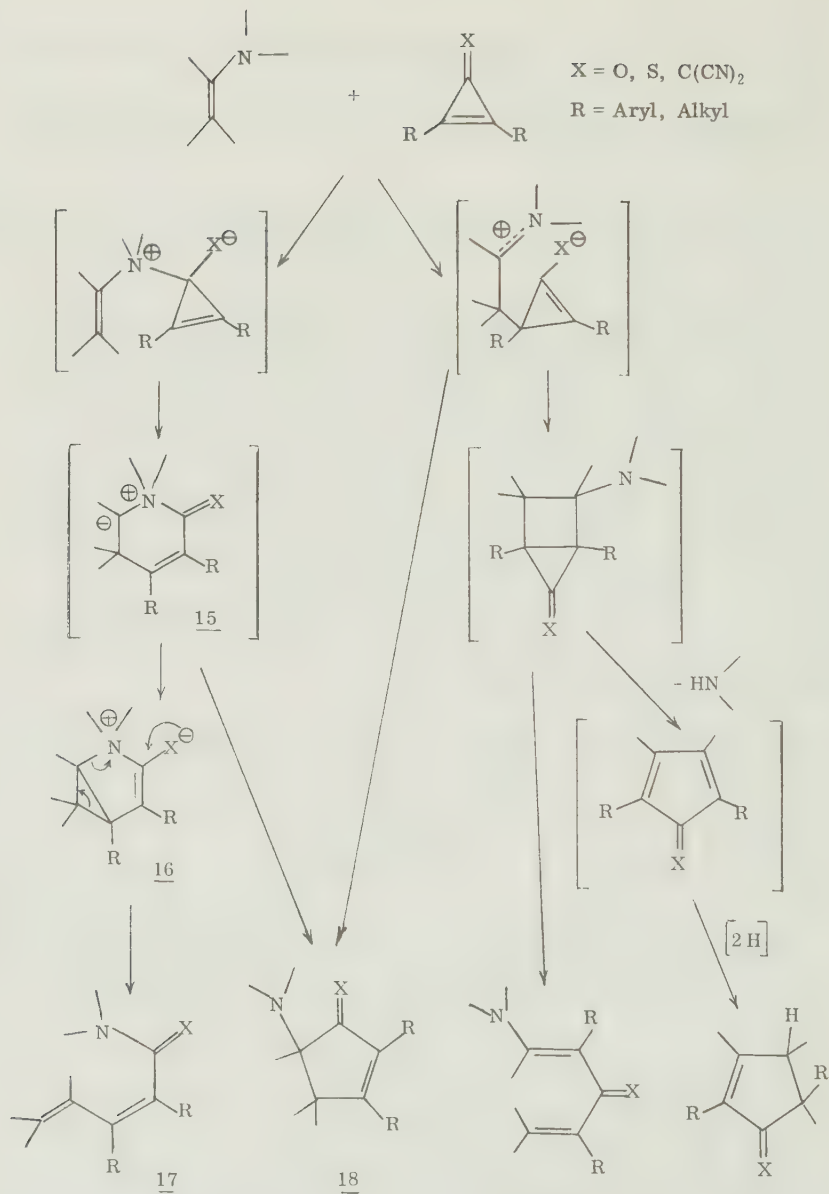


Abb. 6 Reaktionsschema für die Umsetzungen von Cyclopropanonen, Cyclopropanthionen und Methylencyclopropanen mit Enaminen

B. Allgemeiner Teil

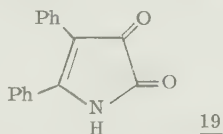
I. Umsetzungen von Cyclopropenonen mit Iminokohlensäure-Derivaten

1. Reaktionen von Diarylcyclopropenonen mit Guanidinen

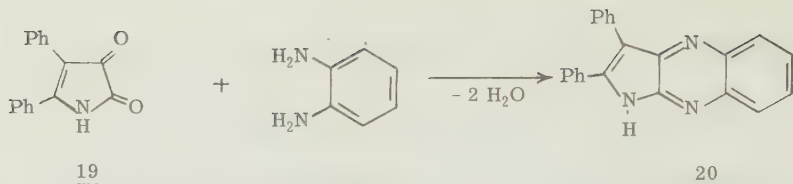
1.1 Umsetzung von DPCP mit N,N,N',N'-Tetramethylguanidin (21)

Auf Grund seines elektrophilen Charakters sollte sich DPCP bei Umsetzungen mit Azomethinen am leichtesten mit Guanidinen vereinigen, da deren Iminostickstoff besonders elektronenreich ist. Die Lösung von Tetramethylguanidin (21) und DPCP in Aceton oder Acetonitril wird bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten tief dunkelblau. Fügt man nach Beendigung der Umsetzung verdünnte Salzsäure zu, so tritt Farbumschlag nach rot ein. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in 22% Ausbeute eine rote Substanz (19) isolieren, deren PMR-Spektrum nur Signale im Bereich aromatischer Protonen (2 Multipletts um $\tau = 2.3$ und 2.97 ppm) enthält. Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht von 240 liegt um 43 Masseneinheiten über demjenigen von DPCP. Damit ist ein Hinweis auf ein Hydrolyseprodukt eines 1:1-Adduktes gegeben, dessen Vorliegen auch durch die Elementaranalyse bestätigt wird. Das IR-Spektrum zeigt eine breite Bande für eine NH-Streckschwingung bei 1745 bzw. 1705 cm^{-1} . Die mittelstarke Bande bei 1615 cm^{-1} dürfte durch eine CC-Doppelbindung verursacht werden. Im Elektronenspektrum von 19 in Methylenchlorid treten Absorptionsbanden auf bei λ_{max} [nm] (ϵ) 481 (2100), 432 (3000), 276 (13150) und 237 (12350).

Die Strukturzuordnung als 19 kann auf Grund von Literaturdaten vorgenommen werden: Ruhemann (Lit. 62) erhielt die gleiche Substanz im Jahre 1909 durch Umsetzung von Natriumbenzamid mit Phenylpropionlsäureäthylester und konnte sie als 4,5-Dioxo-2,3-diphenyl-2-pyrrolin (19) identifizieren. Der Nachweis der nachbarständigen Carbonylgruppen gelang ihm über die Kondensation mit o-Phenylendiamin.

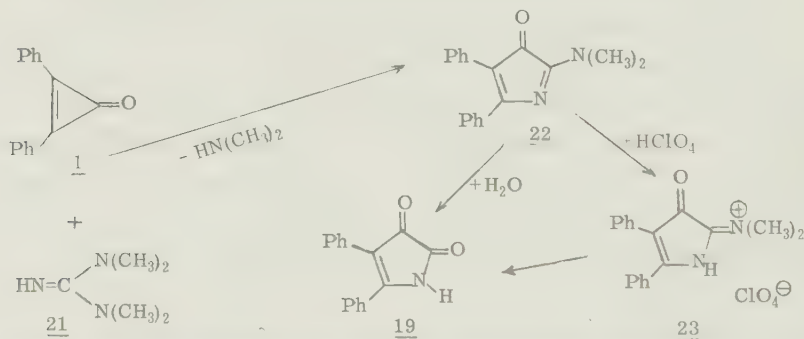


Zur Struktursicherung wurde die aus der Umsetzung von DPCP mit Tetramethylguanidin (21) erhaltene Verbindung entsprechend den Literaturangaben (Lit. 62) mit o-Phenylendiamin zum Chinoxalin-Derivat 20 kondensiert.



In völliger Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag 20 (Lit. 62) zeigt das IR-Spektrum nur eine breite NH-Schwingungsbande bei 3100 cm^{-1} und keine weitere Absorption oberhalb 1600 cm^{-1} .

Die Bildung von 19 kann durch folgendes Schema beschrieben werden.



Das Auftreten einer tiefblauen Farbe bei der Umsetzung von DPCP mit 21 muß auf Grund des gefundenen Hydrolyseprodukts durch das 3H-Pyrazolon-Derivat 22 verursacht werden.

Durch Zugabe von konzentrierter Perchlorsäure zur blauen Lösung kann das rotbraune Salz 23 gewonnen werden, dessen physikalische Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengefaßt sind. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wird 23 zu 19 hydrolysiert.

Tabelle 2 Physikalische Eigenschaften von 23

Schmp. [°C]	IR (KBr) ^{a)} [cm ⁻¹]	PMR (CD ₂ Cl ₂ + CF ₃ COOH) τ [ppm]	UV (CH ₃ CN) λ _{max} [nm] (ε)
225-226	3200, 1725, 1715 1684, 1620, 1600 1112, 1062	2.2-2.8 (10 H;m), 5.97 (3 H;s), 6.20 (3 H;s)	466 (2450) 311 (10400)

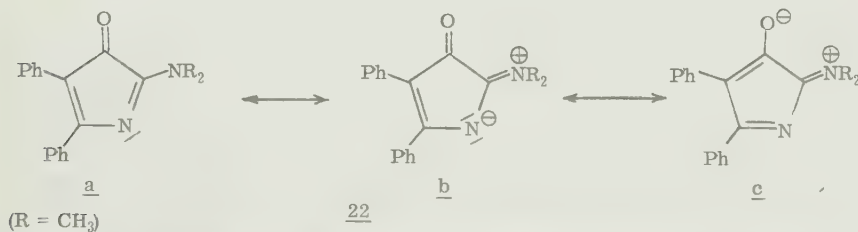
a) intensivste Banden

Beim Behandeln des Perchlorats 23 mit Triäthylamin erhält man blauschwarze Kristalle der freien Base 22, deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 3 aufgeführt sind.

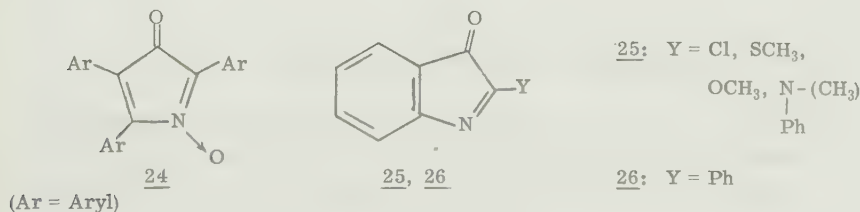
Tabelle 3 Physikalische Eigenschaften von 22

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV λ _{max} [nm] (ε)
156-157	1672, 1610, 1595, 1550	2.0-2.2 (2H; m) 2.5-2.8 (8H; m) 6.45/6.60 (6H; s)	<u>Benzol</u> : 597 (1300) 337 (11650) <u>CH₃CN</u> : 590 (1450) 330 (9700)

Die Aufspaltung der N-CH₃-Signale im PMR-Spektrum läßt sich durch eine Behinderung der freien Drehbarkeit der Dimethylaminogruppe erklären. Daraus läßt sich schließen, daß für den Grundzustand des Moleküls (22) die polaren Grenzformen 22b und c einen beträchtlichen Beitrag leisten. Das wird auch durch die, allerdings schwache, negative Solvatochromie von 22 angedeutet.



22 ist das erste Beispiel eines 3H-Pyrrolons (3-Azacyclopentadienon). Bisher waren lediglich einige 3H-Pyrrolon-N-oxide vom Typ 24 und die Benzoderivate (Indolinone) 25 und 26 bekannt (Lit. 63-68).



Interessant ist ein qualitativer Farbvergleich der Indolinone vom Typ 25 in Abhängigkeit vom Rest Y: Mit zunehmender Donorstärke des Restes verändert sich die Farbe von rot nach blauviolett.

1.2 Umsetzung von Bis-(4-tert.-butyl-phenyl)-cyclopropenon (27) mit Tetramethylguanidin (21)

Als einziges Produkt der Reaktion von 27 mit 21 konnte die Verbindung 28 isoliert werden, deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 4 zusammengestellt sind.

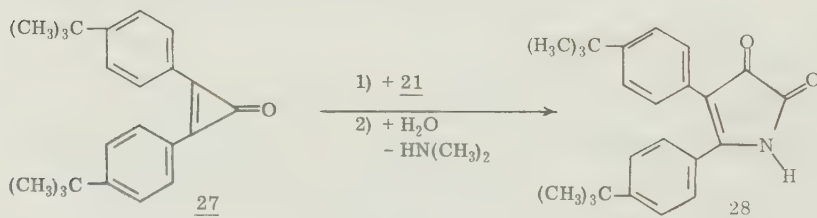


Tabelle 4 Physikalische Eigenschaften von 28

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
253-255	3220, 1740, 1700, 1603, 1590	2.5-2.7 (8H; m) 8.65 (18H; s)	494 (3400), 435 (4050) 294 (13700), 244 (13000)

Das Produkt 28 entspricht in seinen Eigenschaften und der Bildungsweise dem aus DPCP und 21 erhaltenen Dioxopyrrolin 19.

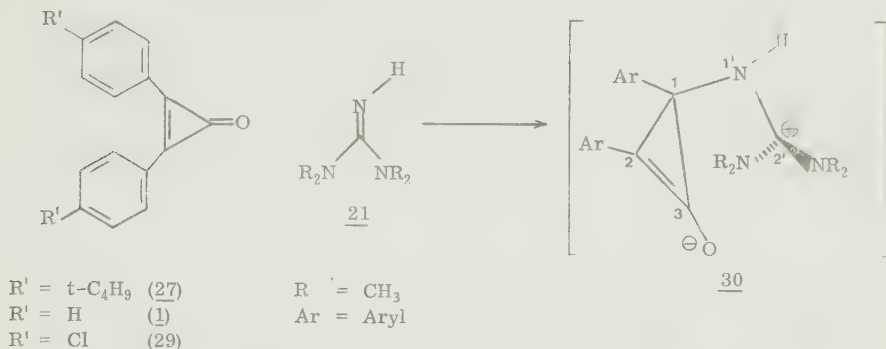
1.3 Diskussion des Ablaufs der Reaktion von DPCP mit 21

Der Mechanismus der "Cycloacylierungsreaktion" von DPCP und Tetramethylguanidin ist noch spekulativ. Als Primärschritt ist ein Angriff des Iminostickstoffs an der olefinischen Bindung von DPCP zu formulieren. Der Reaktionsverlauf (in Acetonitril) kann

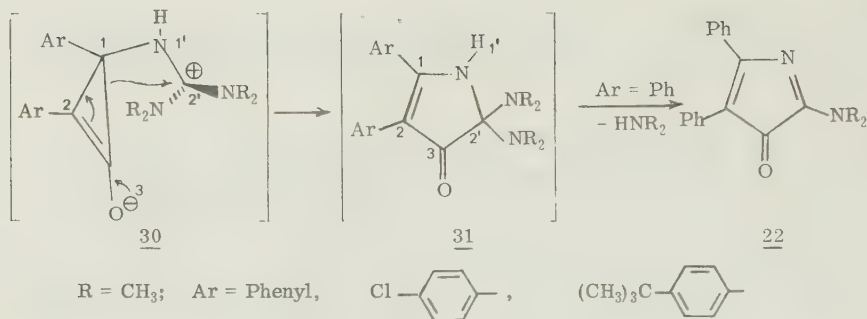
im Rapidspektroskop mit Hilfe der entstehenden Bande bei 590 nm bequem verfolgt werden (Lit. 61). Die Bildungsgeschwindigkeit von 2 gehorcht bei einem hohen Guandir-überschuß dem Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung.

Die Einführung von Substituenten in der p-Stellung der Phenylkerne von DPCP beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit stark: Das Bis-(4-tert.butylphenyl)-cyclopropenon (27) reagiert mit 21 etwa 300 mal langsamer als DPCP (1). Bis-(4-chlor-phenyl)-cyclopropenon (29) dagegen etwa 180mal schneller als DPCP.

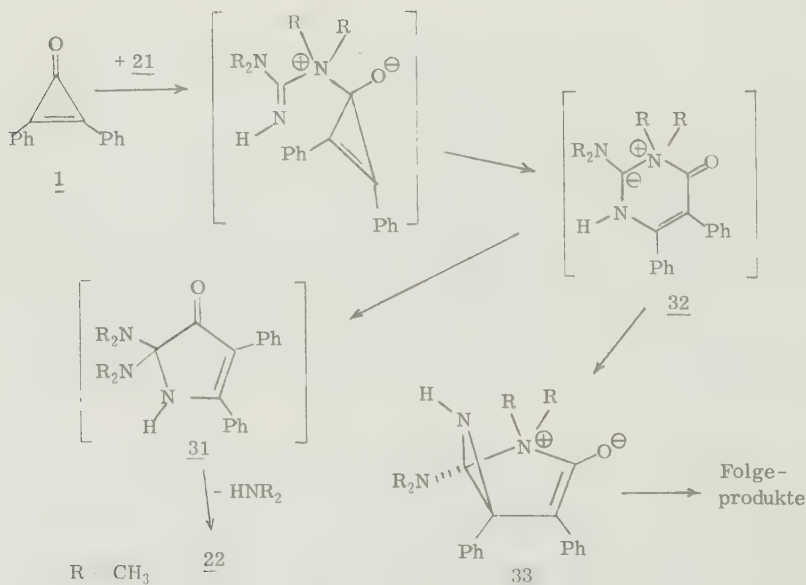
Diese Befunde sprechen im Zusammenhang mit den aus den genannten Messungen nach Hammett (Lit. 69) berechneten σ - und ρ -Werten dafür, daß im Übergangszustand der Reaktion hohe negative Ladungen stabilisiert werden müssen. Das ist mit einem Ablauf über den Dipol 30 vereinbar.



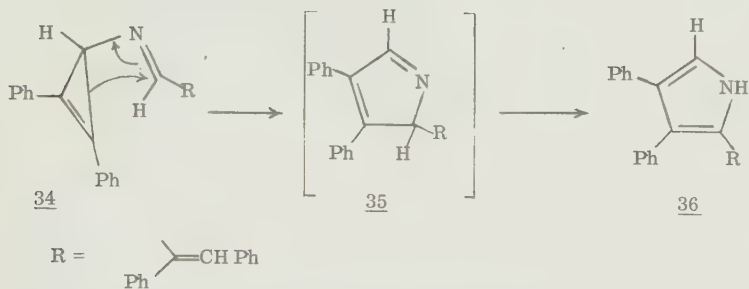
Die Triebkraft für die Umlagerung des Dipols 30 in die Zwischenstufe 31 geht nun in, doch nicht vom Enolat anion in 30, d.h. vom π -System aus, denn sonst müßte das elektro-ophile Zentrum $2'$ am C-2 oder am O angreifen. Wegen der großen Spannung im Dreiring von 30 ist die Einfachbindung zwischen C-1 und C-3 offensichtlich dermaßen geschwächt, daß eine Bindungsverschiebung zum Fünfring 31 im Sinne des nachstehenden Schemas eintreten kann.



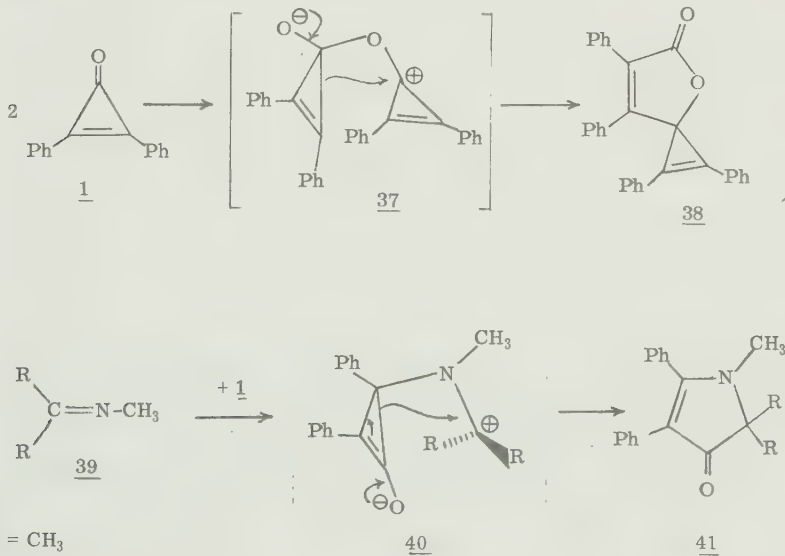
Als mechanistische Alternative für die Bildung von 22 bietet sich ein Ablauf über das "Vorläufer-Ylid" 32 in Analogie zu den Arbeiten Dreidings (Lit. 19, 20) (vgl. Einleitung) an. 32 kann durch eine Art Stevens-Umlagerung in 31 und eine anschließende Dimethylaminabsplaltung in 22 übergeführt werden. Andererseits sollte aus 32 auch das Betain 33 entstehen können. Weder 33 noch ein Folgeprodukt davon konnten bisher nachgewiesen werden.



Eine Analogie zur Reaktion von 30 nach 31 findet sich in der thermischen Umlagerung von 34 über die Zwischenstufe 35 in das 3,4-Diphenyl-2-(1,2-diphenylvinyl)-pyrrol (36) (Lit. 70).



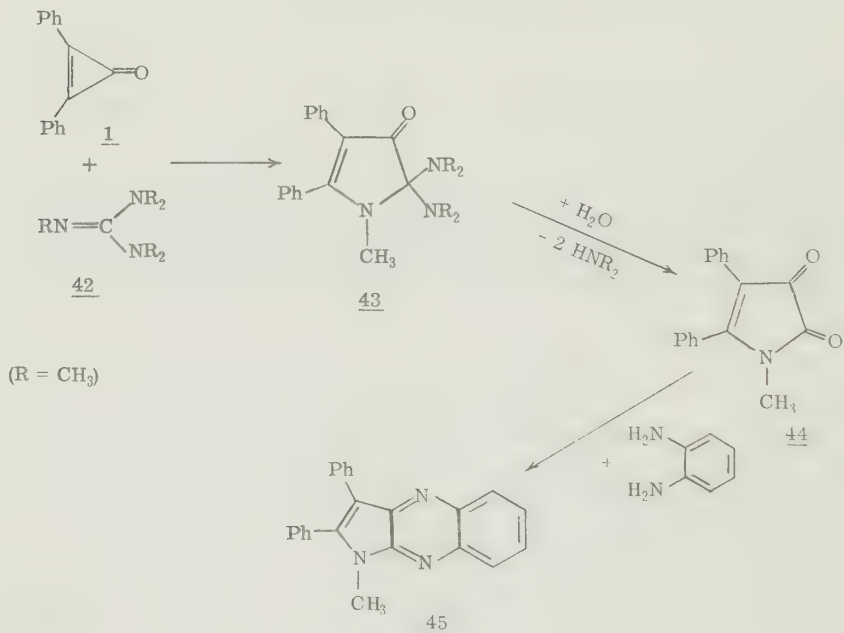
Als weitere Beispiele für derartige Umlagerungen seien die thermische Dimerisation von DPCP (Lit. 25, 26) zu 38, die sich über die Zwischenstufe 37 erklären läßt, sowie die Reaktion von DPCP mit dem Azomethin 39 über 40 zum Oxo-pyrrolin 41 (Lit. 54) erwähnt.



2. Umsetzung von DPCP mit Pentamethylguanidin (42)

2.1 Isolierung von 4,5-Dioxo-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin (44)

Versetzt man eine Lösung von DPCP in Benzol bei Raumtemperatur mit Pentamethylguanidin (42), so tritt augenblicklich eine Gelbfärbung auf. Durch wäßrige Aufarbeitung gelangt man in 44 % Ausbeute zu 44, dem Methylderivat von 19. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Die Struktur von 44 wird durch die Ähnlichkeit seines UV-Spektrums mit dem von 19 und durch die Kondensation von 44 mit o-Phenylendiamin zum Chinoxalinderivat 45 gesichert. Die physikalischen Eigenschaften von 44 und 45 sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5 Physikalische Eigenschaften von 44 und 45

Verb.	Schmp. [°C]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ_{max} [nm] (ϵ)
<u>44</u>	193-194	1740, 1715	2.4-2.75 (5H; m) 2.81 (5H; s) 6.97 (3H; s)	493 (2100) 459 (2200) 247 (14600)
<u>45</u>	224-225	--	1.8-2.0 (2H; m) 2.2-2.8 (12H; m) 6.18 (3H; s)	404 (4600) 351 (19000) 264 (52500)

2.2 Nachweis von 5,5-Bis-dimethylamino-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin-4-on (43) als Primärprodukt bei der Umsetzung von DPCP mit 21

Das gelbe Zwischenprodukt (vermutlich handelt es sich dabei um 43) bei der Umsetzung 1 mit 42 konnte bisher noch nicht isoliert werden. Es ist aber eine NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsgeschehens möglich.

Beide Reaktionspartner werden dazu in Methylenchlorid bei -50°C zusammengegeben. Bei dieser Temperatur tritt noch keine merkliche Umsetzung ein; nach einer halben Stunde sind die charakteristische Multiplettaufspaltung von 1 bei $\tau = 1.8-2.5$ ppm und die drei Signale von 42 bei $\tau = 7.10$ (3H), 7.27 (6H) und 7.41 (6H) noch unverändert sichtbar (vgl. Abb. 7). Erwärmt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur, so tritt eine Gelbfärbung auf, die sich allmählich vertieft. Nach 2 Stunden ist der größte Teil von 1 verbraucht und an seine Stelle ist eine Verbindung getreten, die sich unter anderm durch ein Singulett bei $\tau = 2.88$ ppm zu erkennen gibt. Weitaus auffälliger jedoch sind die Veränderungen des PMR-Spektrums im Bereich der Methylprotonen-Absorptionen: Die ursprünglichen Signale mit einer Intensitätsverteilung von 1:2:2 sind durch zwei nach höherem Feld verschobene Peaks mit einem Intensitätsverhältnis von 1:4 abgelöst worden.

Abbildung 7 zeigt die PMR-Spektren der Umsetzung von 1 mit 42 vor und nach dem Reaktionsablauf; daneben ist zum Vergleich auch noch das Spektrum von 42 bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

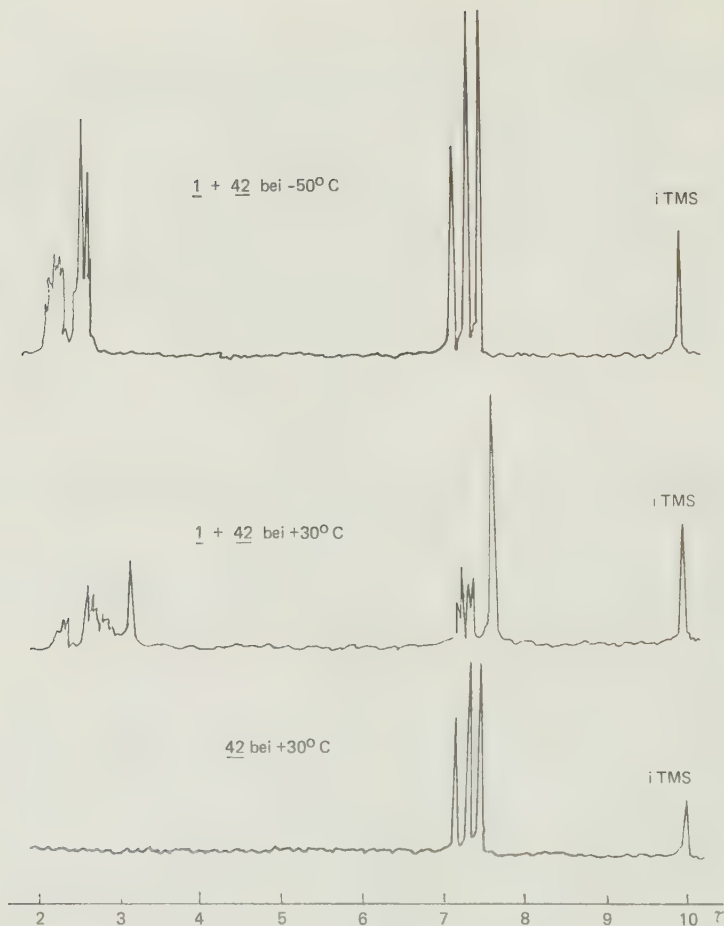
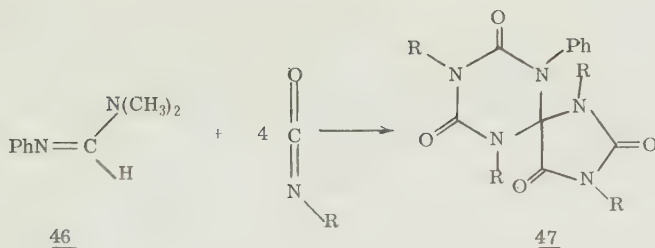


Abb. 7 PMR-Spektren des Gemisches von DPCP (1) mit Pentamethylguanidin (42) in CD_2Cl_2

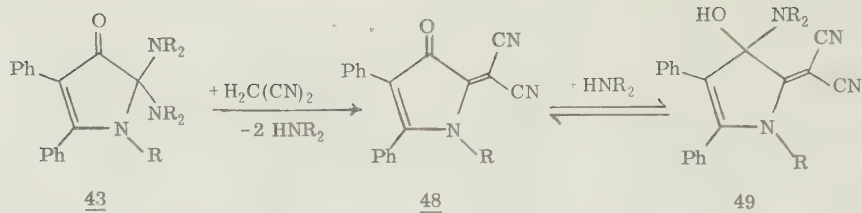
Das Cycloaddukt 43 zeichnet sich durch eine α -Keto-amidaminal-Struktur aus. Derartige Verbindungstypen sind wenig bekannt und nicht nach den üblichen Amidaminal-Synthesen zugänglich. Bei den Literaturbeispielen handelt es sich um Fünfringheterocyclen vom Typ 47. Sie können durch Addition von z.B. Phenylisocyanat an Dimethylformanilid (46) gewonnen werden (Lit. 71, 72) (vgl. auch Lit. 73-75):



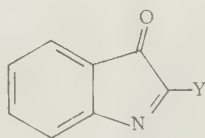
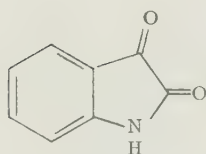
3. Kondensationsreaktionen der Pyrrol-Derivate 19, 22, 43 und 44 mit Malodinitril

Die hervorstechende Eigenschaft von Amidaminen, Amidacetalen und Esteraminen ist ihre Fähigkeit, Kondensationsreaktionen einzugehen, die mit den Säureamiden bzw. Estern selbst nicht möglich sind (Lit. 76).

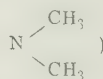
Versetzt man eine äthanolische Lösung des aus DPCP und 42 (in Benzol) erhaltenen Produkts 43 mit überschüssigem Malodinitril, so isoliert man nach Verdampfung des Lösungsmittels einen schwach gelben Festkörper, der im IR-Spektrum eine breite OH-Bande bei 3190 und eine sehr intensive Cyanbande bei 2190 cm^{-1} zeigt. Zwischen 1600 und 2000 cm^{-1} tritt keine weitere Bande auf, d.h. im Produkt befindet sich keine Carbonylgruppe. Behandelt man den gelben Festkörper mit verdünnter Salzsäure, so läßt sich ein violettblaues Produkt isolieren, dem, wie weiter unten diskutiert, Struktur 48 zuzuschreiben ist. Versetzt man die violette Lösung von 48 in Äthanol mit Diäthylamin, so tritt eine Farbänderung nach gelb ein. Durch Ansäuern wird das violette Produkt 48 wieder zurückgebildet. Der oben beschriebene gelbe Festkörper kann damit als Addukt 49 des aus 43 und Malodinitril gebildeten 48 mit dem in der Reaktionslösung vorhandenen Dimethylamin erklärt werden.



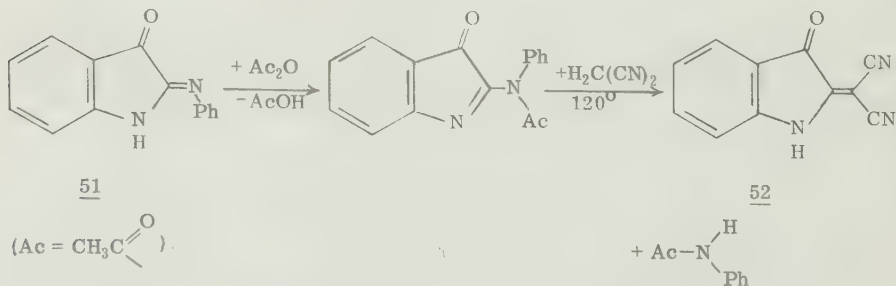
Die Carbonylgruppe in 2-Stellung des Isatins (50) wird normalerweise nicht von Nucleophilen angegriffen.



(Y = Cl, SCH₃, OCH₃,



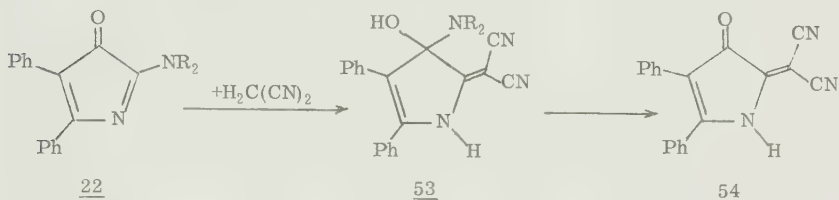
Eine Aktivierung der 2-Stellung ist jedoch durch Überführung in die Indolinderivate 25 möglich. So berichteten vor kurzem russische Autoren über eine Kondensation des Isatin-2-anils (51) in Acetanhydrid mit Malodinitril zu 52 (Lit. 77).



Im 3H-Pyrrolon 22 liegt ebenfalls eine "aktivierte Form" des Dioxypyrrolins 19 vor.

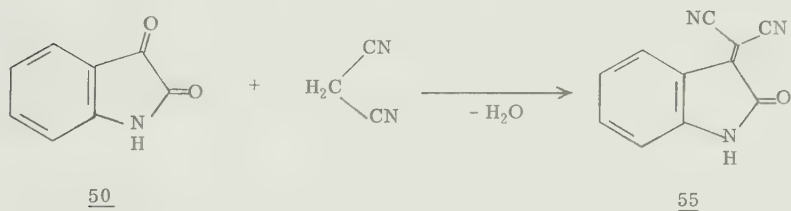
Die Umsetzung von 22 mit Malodinitril in Äthanol erzeugt ein Gemisch aus einer violetten und einer farblosen Substanz. Durch mehrmaliges Waschen mit Methylenchlorid

wird die farblose Verbindung erhalten. Es handelt sich bei ihr wahrscheinlich um das Aminaddukt 53 des violetten Kondensationsproduktes 54, da im IR-Spektrum von 53 keine Bande im Bereich von $1600-2000\text{ cm}^{-1}$ auftritt. Eine Reinigung von 53 durch Umkristallisation ist nicht möglich, da sich beim Erwärmen der Lösung sofort unter Dimethylaminabspaltung das violette Produkt 54 bildet. 54 läßt sich in guter Ausbeute isolieren. Das UV-Spektrum von 54 gleicht demjenigen von 48, ist jedoch etwas hypsochrom im Bezug auf das längstwellige Absorptionsmaximum verschoben. Weitere physikalische Eigenschaften von 54 sind in Tabelle 6 aufgeführt.



(R = CH₃)

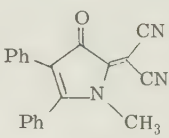
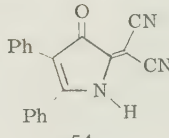
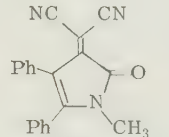
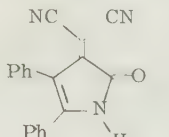
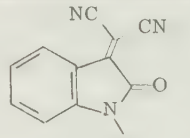
Aus der Chemie des Isatins (50) und seiner N-Alkylderivate, die strukturelle Verwandtschaft mit 19 bzw. 44 aufweisen, ist bekannt, daß CH-acide Verbindungen hauptsächlich die Ketogruppe in der 3-Stellung angreifen (Lit. 64), z.B.:

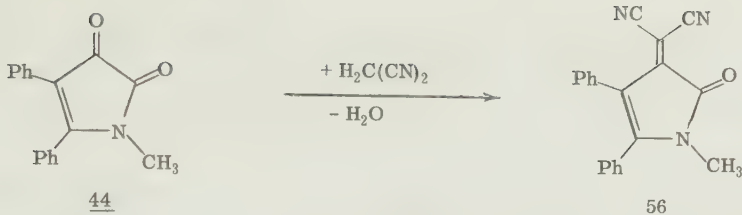


Die Struktur von 55 wurde durch unabhängige Synthese gesichert (Lit. 78).

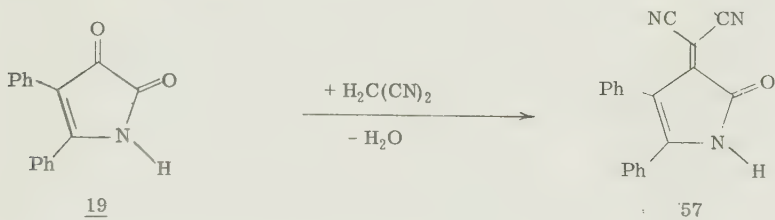
Ganz analog sollte nun auch die Kondensation von 44 mit Malodinitril zu 56 führen, einem Isomeren von 48 (siehe S. 27).

Tabelle 6 IR- und UV-Daten der Verbindungen 48 und 54-57

Verbindung	IR [cm ⁻¹] (KBr)				UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$	
 <u>48</u>	--	2220	1693	1604	519 (3300), 347 (10800) 250 (12850)
 <u>54</u>	3230 3205	2230 2210	1674	1620	502 (3050), 350 (17600) 269 (12000)
 <u>56</u>	--	2209	1725	1624	540 (7100), 323 (10650) 243 (14850)
 <u>57</u>	3200	2220	1720	1615	511 (11150), 316 (12300) 236 (12550)
 <u>55</u>	3250	2225	1730 1715	--	dunkelviolett

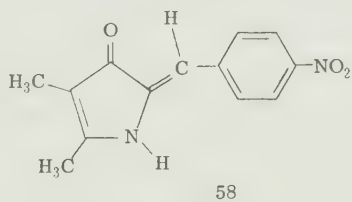


Entsprechend sollte sich aus der Reaktion von 19 mit Malodinitril das Kondensationsprodukt 57 isolieren lassen.



Beide Kondensationen verlaufen in Äthanol unter kurzzeitigem Erwärmen glatt und ergeben in guter Ausbeute 56 bzw. 57. Die physikalischen Eigenschaften der Kondensationsprodukte 48, 56 und 57 sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Die relativ niedrigen Carbonylfrequenzen von 48 und 54 einerseits und die relativ hohen entsprechenden Frequenzen der Verbindungen 55 bis 57 andererseits belegen die angegebenen Strukturen.

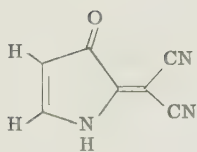


H. Bauer (Lit. 79) fand für die Verbindung 58 eine Carbonylfrequenz bei 1680 cm^{-1} . Dieser Befund ist eine weitere Stütze für die obige Strukturzuordnung.

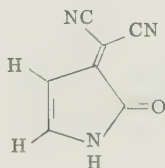
Die im Vergleich zu 56 auffallend starke Verschiebung der Carbonylbande von 48 zu niedrigeren Frequenzen im IR-Bereich zeigt an, daß in 48 eine stärkere Konjugation zwischen der Carbonylgruppe (in 4-Stellung) und dem Ringstickstoff bestehen muß als

in 56 (CO-Gruppe in 5-Stellung). Ein gleicher Effekt, jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, findet sich auch bei den Cyanbanden: In 56 (Dicyanmethylen-Gruppe in 4-Stellung) ist die Absorption der Nitrilgruppe um 11 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen bezogen auf 48 (Dicyanmethylen-Gruppe in 5-Stellung) verschoben.

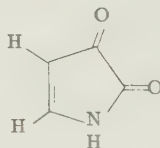
Vergleicht man die IR-Frequenzen von 48 und 56 mit den HMO- π -Bindungsordnungen ⁺⁾ der Modellsysteme 59 und 60 (siehe Tabelle 7), so wird ersichtlich, daß die Aussagen des HMO-Modells mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.



59



60



61

⁺⁾ siehe Fußnote Seite 3; Heteroparameter:

$$\alpha_{\ddot{\text{N}}} = \alpha_{\text{C}} + 1.5 \beta; \quad \alpha_{\text{O}} = \alpha_{\text{C}} + 1.5 \beta; \quad \alpha_{\text{N}\equiv\text{C}} = \alpha_{\text{C}} + 1.0 \beta;$$

$$\beta_{\text{C-N}} = \beta_{\text{C=O}} = \beta_{\text{C}\equiv\text{N}} = \beta_{\text{C=C}}.$$

In Abb. 8 sind die π -Bindungsordnungen der Modellverbindungen 59-61 aufgeführt.

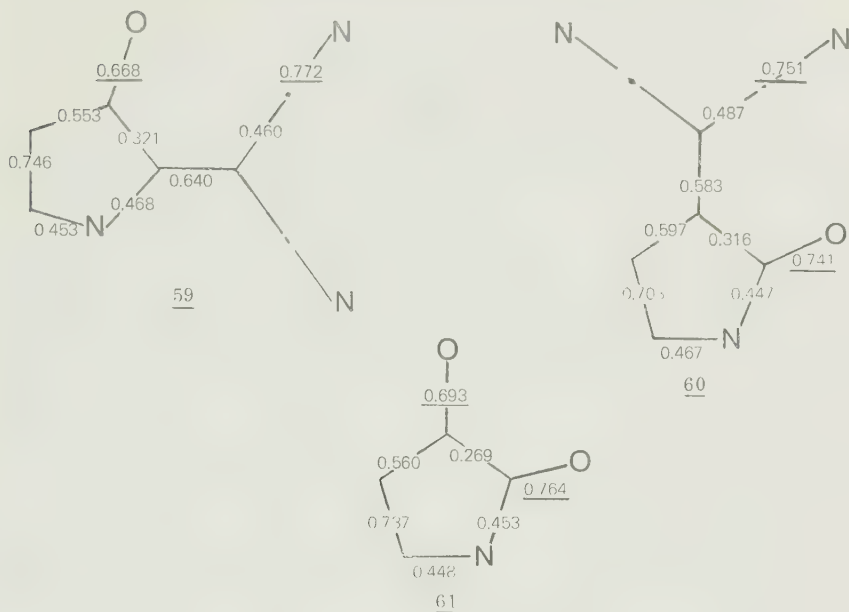
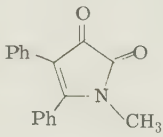
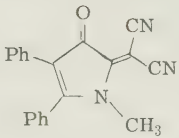
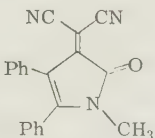


Abb. 8 HMO- π -Bindungsordnungen von 59-61

In der Verbindung 44 müßte demnach auf Grund der ermittelten Bindungsordnungen (in der Modellverbindung 61) die höhere Carbonylfrequenz von der CO-Gruppe in 5-Stellung verursacht werden.

Tabelle 7 IR- und UV-Daten von 44, 48 und 56; berechnete Bindungsordnungen ($P_{\mu\nu}$),
Energiedifferenzen LUMO/HOMO und Übergangsmomente (M)
der Modellmoleküle 59-61

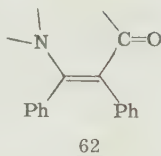
Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ [cm ⁻¹]	$P_{\mu\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]	$P_{\mu\nu}$	λ_{max} [nm] (ϵ)	$\Delta^{\text{LU}}_{\text{HO}}$ (M)
 <u>44</u> (<u>61</u>)	--	--	1740 1715	0.764 0.693	493 (2200)	0.741 (3.46)
 <u>48</u> (<u>59</u>)	2220	0.772	1693	0.668	519 (3300)	0.609 (3.50)
 <u>56</u> (<u>60</u>)	2209	0.751	1725	0.741	540 (7100)	0.542 (4.96)

Aus Tabelle 7 ist zu entnehmen, daß auch die UV-Daten von der HMO-Berechnung richtig wiedergegeben werden.

Daß die CO-Frequenz von 54 gegenüber derjenigen von 48 weiter in den Einfachbindungs-bereich verschoben ist, könnte durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken im Kristallgitter verursacht werden. Bei den Isomeren 57 bzw. 56 macht sich ein derartiger Effekt nicht so stark bemerkbar.

Es soll an dieser Stelle auch erwähnt werden, daß die Absorption bei etwa 350 nm, wie sie in den Elektronenspektren von 48 und 54 auftritt, dem cis-Diphenyl-acyl-enamin-

Chromophor 62 zugeordnet werden kann.



4. Umsetzungen von substituierten Diphenylcycloproponen
mit Pentamethylguanidin (42)

42 reagiert in der gleichen Weise wie mit DPCP auch mit Bis-(4-fluorphenyl)-cycloproponon (63) und Bis-(4-tert. butylphenyl)-cycloproponon (27) zu gelben Lösungen, aus denen sich nach Aufarbeitung mit wäßriger Säure die Dioxopyrrolone 64 und 65 gewinnen lassen. Deren Eigenschaften sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

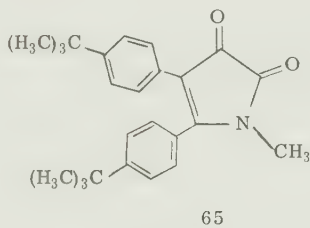
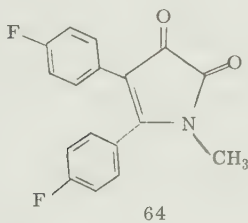


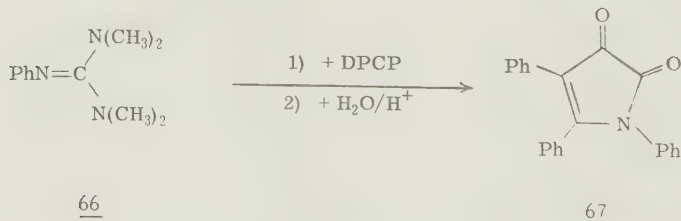
Tabelle 8 Physikalische Eigenschaften von 64 und 65

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CD ₂ Cl ₂) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [mμ] (ε)
<u>64</u>	156-157	1740, 1712, 1610, 1602	2.6-3.2 (8H; m) 6.94 (3H; s)	496 (1950), 461 (2050) 446 (2050), 243 (13050)
<u>65</u>	193-194	1740, 1710	2.5-3.0 (8H; m) 6.97 (3H; s) 8.64 (9H; s), 8.73 (9H; s)	500 (2000), 463 (2000) 250 (13100)

Auch bei der Darstellung von 64 bzw. 65 zeigte sich ein deutlicher Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Kap. 1.2): Während bei der Umsetzung von 63 mit 42 nach 7 Stunden kein Ausgangsmaterial mehr mittels Dünnschichtchromatographie nachweisbar ist, erfordert die Umsetzung von 27 mit 42 92 Stunden.

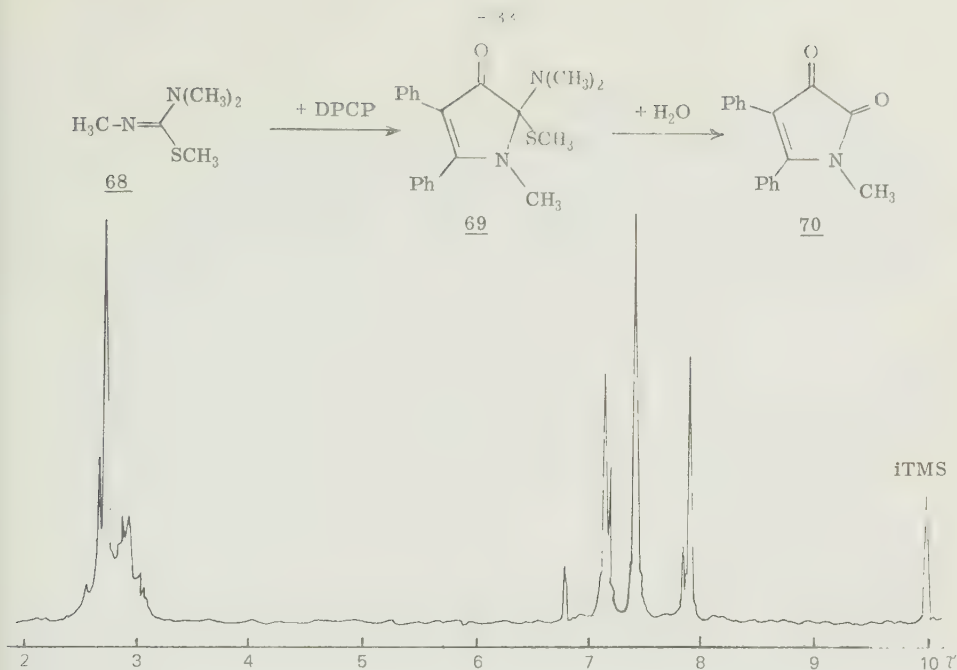
5. Umsetzung von DPCP mit N,N,N',N'-Tetramethyl-N'-phenylguanidin (66)

Durch den Phenylrest in 66 wird die Basizität des Iminostickstoffs verglichen mit 39 gesenkt. Das wirkt sich stark auf die Geschwindigkeit der Umsetzung mit DPCP aus. Selbst nach 14 Tagen bei Raumtemperatur ist die Reaktion noch immer nicht beendet. Man arbeitet daher am besten in siedendem Acetonitril. Nach Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure erhält man rotbraune Plättchen (39%); auf Grund der spektroskopischen Daten handelt es sich um 67.



6. Reaktion von S,N,N',N'-Tetramethylisothioharnstoff (68) mit DPCP

Erhitzt man DPCP mit 68 drei Stunden lang in Acetonitril und entfernt anschließend das Lösungsmittel, so kann man im öligen Rückstand 4-Oxo-5-dimethylamino-5-methylmercapto-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin (69) PMR-spektroskopisch nachweisen (siehe Abb. 9).



(Die Signale bei $\tau = 6.81, 7.19$ und 7.84 ppm stammen von 68.)

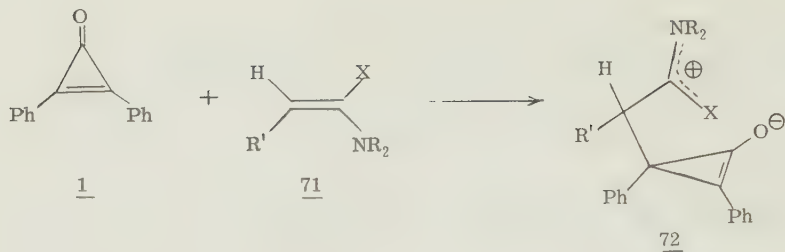
Abb. 9 PMR-Spektrum von 69 in CDCl_3

Bei der Hydrolyse von 69 tritt der Geruch von Methylmercaptan auf. Das entstandene Produkt 70 ist in seinen physikalischen Eigenschaften (Schmp., PMR-, IR-Spektrum) identisch mit 44.

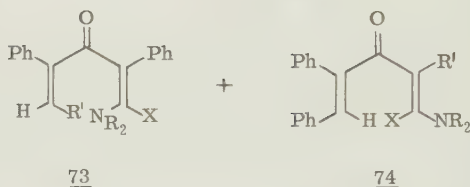
7. Zusammenfassung

Guanidine und Isothioharnstoffe sind einerseits donorsubstituierte Azomethine, andererseits leiten sie sich formal von Ketenaminallen bzw. Keten-S,N-acetalen ab (Aza-ketenaminale bzw. Aza-keten-S,N-acetale). Im Verhalten gegenüber Diarylcycloproponen unterscheiden sich jedoch die Guanidine und Isothioharnstoffe von den Ketenaminallen und Keten-S,N-acetalen.

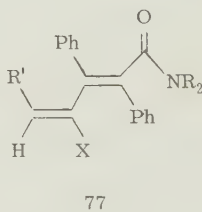
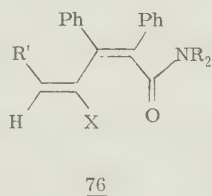
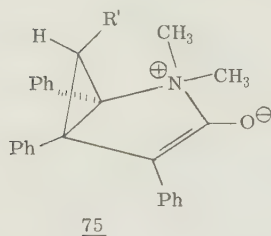
Sauer und Krapf (Lit. 46) untersuchten die Reaktionen der Ketenacetale 71 mit DPCP. Sie erhielten dabei (neben einem 2:1-Addukt unbekannter Struktur) zwei Arten an Produkten. Die Autoren nahmen an, daß es sich um die Zwitterionen 72 und um die Acylketenaminale 73 (bzw. 74) handle.



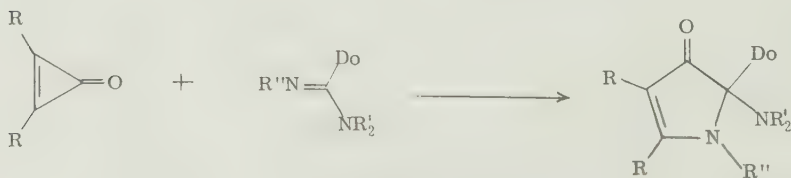
X = OR, SR, NR₂



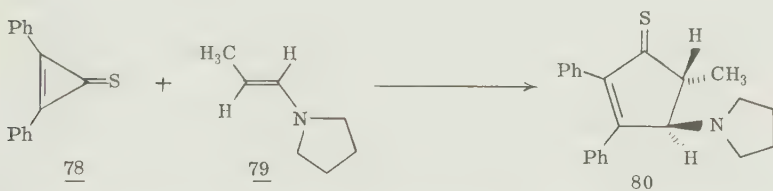
Auf Grund neuerer Erkenntnisse mußten diese Zuordnungen später zu Gunsten von 75 und 76 bzw. 77 berichtigt werden (Lit. 47).



Im Gegensatz dazu erweisen sich die Iminokohlensäure-Derivate als "Cycloacylierungs-partner" der Cyclopropenone. Formal erfolgt eine Addition der C=N-Bindung an die C-1/C-3-Bindung des Dreirings, wobei das N-Atom immer am C-1 angreift:



Dreiding et al. (Lit. 20) fanden einen ähnlichen Reaktionsablauf in untergeordnetem Maße auch bei der Vereinigung von DPCP mit Enaminen. Interessanterweise konnte bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropenthion (78) mit trans-1-Pyrrolidino-1-propen (79) (Lit. 80) in 21 % Ausbeute das Cycloacylierungsprodukt 80 isoliert werden. Hier muß also der Angriff des nucleophilen C-Atoms in 79 an der Thiocarbonylgruppe von 78 erfolgt sein.



Es wurde jedoch bereits in der Literatur daraufhingewiesen (Lit. 19), daß die Strukturzuordnung 80 einer nochmaligen genauen Überprüfung bedarf.

Ein Auftreten von Betainstrukturen im Sinne von 75 konnte bei Umsetzungen von Guanidinen mit Cyclopropenonen bisher nicht festgestellt werden.

II. Umsetzungen von Cyclopropenonderivaten mit Amidinen

1. Addition von DPCP an Acetamidine

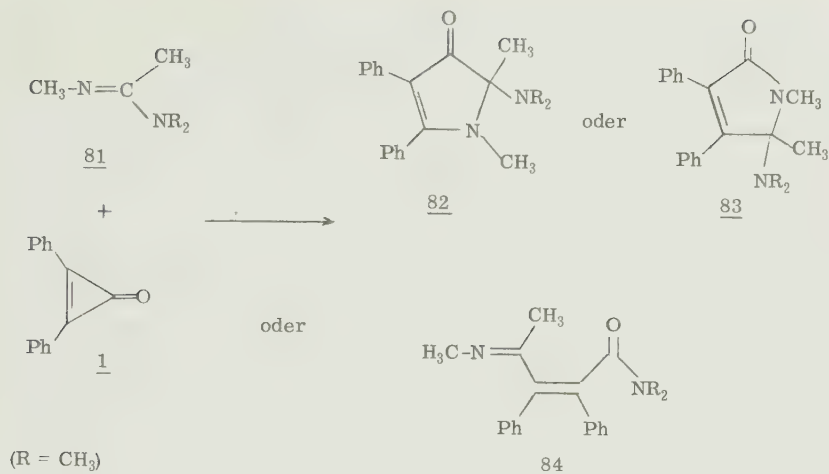
Der Ersatz einer Aminogruppe eines Guanidins durch einen Alkylrest geht zwar mit einer Verminderung der Basizität einher (siehe Tabelle 9), aber dennoch gehören die Amidine neben den quartären Ammoniumhydroxiden zu den stärksten organischen Basen (Lit. 81). Alkylsubstituierte Derivate weisen vergleichbare pK_a -Werte wie die unsubstituierten auf (Lit. 81).

Tabelle 9 pK_a -Werte einiger stickstoffhaltiger Verbindungen (in Wasser)

Verbindung		pK_a (Lit. 81)
Guanidin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{HN}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	13.65
Acetamidin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{HN}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12.4
Benzamidin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{HN}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{PH} \end{array}$	11.6
Imidsäureester	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{HN}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR (SR)} \end{array}$	7-9
Imidsäurethioester	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{HN}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR (SR)} \end{array}$	7-9

1.1 Reaktionen von DPCP mit N,N',N'-Trimethylacetamidin (81)

Die erwähnte Basizitätsabstufung wirkt sich deutlich in der Geschwindigkeit der Umsetzung von DPCP mit 81 aus. Erst nach vier Stunden in siedendem Benzol war dünn-schichtchromatographisch kein DPCP mehr in der Reaktionslösung nachweisbar. Durch eine säulenchromatographische Trennung konnten eine gelbe Verbindung (55% Ausbeute) und daneben in 14% Ausbeute Kristalle mit starker Fluoreszenz im UV-Licht erhalten werden. Das Massenspektrum und die Elementaranalyse weisen die gelbe Verbindung als ein 1:1-Addukt aus; die spektroskopischen Daten finden sich in Tabelle 10. Als mögliche Strukturen für dieses Addukt sind 82-84 in Betracht zu ziehen.

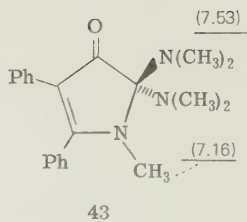
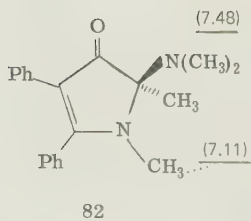


PMR-, IR- und UV-Spektrum sprechen, wie nachfolgend gezeigt wird, für die 2-Pyrrolin-4-on-Struktur 82.

Tabelle 10 Spektroskopische Daten von 82

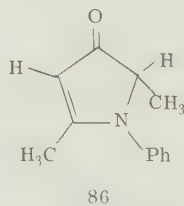
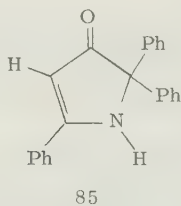
IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CD ₂ Cl ₂) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
1645, 1598,	2.5-3.0 (10H; m)	360 (7650)
1533, 1510,	7.11 (3H; s), 7.48 (6H; s)	274 (12950)
1355	8.44 (3H; s)	

Im PMR-Spektrum der gelben Substanz ist vor allem die Lage der Dimethylamino-Protonensignale nicht mit der Struktur eines Säureamids vom Typ 84 vereinbar. Das PMR-Spektrum des aus DPCP und Pentamethylguanidin erhaltenen Pyrrolinons 43 weist N-CH₃-Signale auf wie das gelbe 1:1-Addukt aus DPCP und 81. Damit ist ein erster Hinweis auf Struktur 82 gegeben.

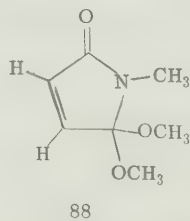
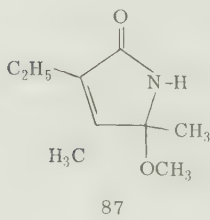


Auf Grund der PMR-Daten allein kann aber die ebenfalls mögliche Struktur 83 noch nicht ausgeschlossen werden.

R.R. Schmidt und Mitarbeiter (Lit. 82) fanden bei in 1-Stellung unsubstituierten 2-Pyrrolin-4-onen, wie z.B. bei 85, eine CO-Bande bei 1630 cm^{-1} . Für das Pyrrolinon 86 wurde die Carbonylfrequenz mit 1660 cm^{-1} angegeben (Lit. 83). Diese Daten stützen ebenfalls den Strukturvorschlag 82.



Die CO-Bande des N-unsubstituierten 3-Pyrrolin-2-ons 87 dagegen liegt deutlich höher bei 1689 cm^{-1} (Lit. 84), die des N-Methyl-Derivates 88 (Lit. 85) sogar bei 1720 cm^{-1} .



Ebenso ist das relativ langwellige Absorptionsmaximum bei 360 nm nur mit Struktur 82 vereinbar: Das Absorptionsmaximum von 85 liegt bei 351 nm (Lit. 86), das des α -Phenyl-

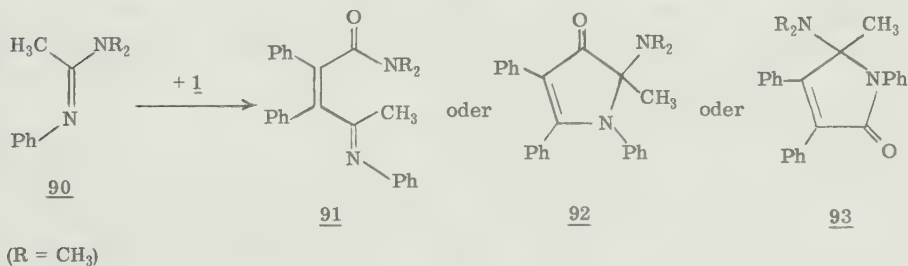
zimsäureamids 89 (Chromophor ähnlich wie bei 83) dagegen bei 274 nm (Lit. 87).

Wie schon erwähnt, verläuft die Reaktion von DPCP mit 81 nicht einheitlich. Die neben 82 erhaltenen farblosen Kristalle erweisen sich PMR-spektroskopisch als ein Gemisch aus 2 Substanzen. Einer der beiden Verbindungen, deren Auftrennung bisher noch nicht gelungen ist, dürfte Struktur 84 zukommen. [Signale bei $\tau = 6.99$ (3H;s), 7.12 (6H;s) und 8.12 (3H;s) in CDCl_3]. Da das Massenspektrum des Gemisches andererseits einen Molekularpeak von $m/e = 512$ aufweist, muß die zweite Komponente der farblosen Kristalle aus zwei Molekülen DPCP und einem Molekül 81 entstanden sein. Dieses 2:1-Addukt, dessen Struktur bisher ungeklärt ist, muß im Verlauf der Reaktion von DPCP mit 81 aus einer Zwischenstufe entstanden sein, da weder DPCP mit 82 reagiert, noch das Diphenylcyclopropenon-Dimere (38) sich mit dem Amidin 81 umsetzen läßt.

1.2 Umsetzung von DPCP mit N,N-Dimethyl-N'-phenylacetamidin (90)

Eine vollständige Umsetzung von DPCP mit 90 benötigt 140 Stunden in siedendem Benzol. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt mindestens 6 neue Produkte an. Durch Säulenchromatographie konnte bisher eine farblose Substanz in mäßiger Ausbeute gewonnen werden, während die übrigen Fraktionen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Schon der Farbunterschied läßt vermuten, daß die isolierte Substanz nicht dem gleichen Strukturtyp wie das aus DPCP und 81 gewonnene Produkt 82 angehört. Im Massenspektrum tritt der Molekülpeak eines 1:1-Addukts auf. Damit kommen die Strukturen 91 bis 93 in Betracht.



Durch das PMR-Spektrum kann eine Entscheidung zwischen diesen 3 Strukturen vorgenommen werden: Die beiden Singulets von je 6 Protonen bei $\tau = 7.04$ und 7.12 ppm

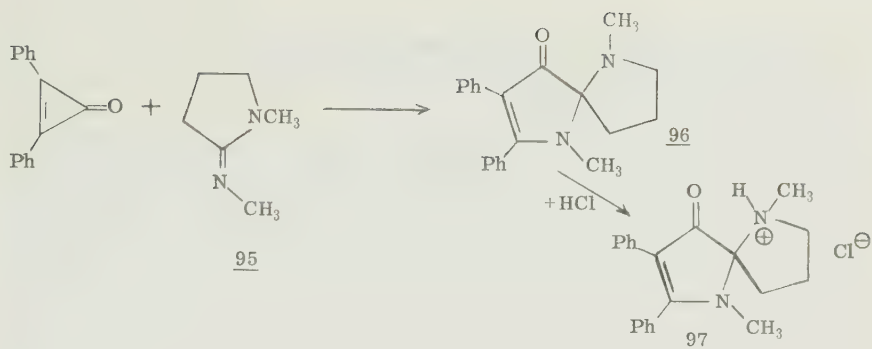
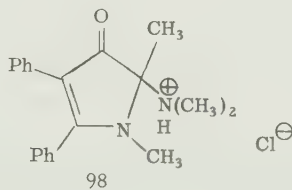


Tabelle 11 Spektroskopische Daten von **97**

IR (KBr) [cm^{-1}]	PMR (CDCl_3) τ [ppm]	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (ϵ)
2220 (NH)	2.4-3.1 (10H; m)	377 (7050)
1655, 1600	6.0-6.6 (2H; m), 6.71 (3H; s)	255 (17800)
1535	7.1-7.6 (m) + 7.29 (s) (7H)	

Eine Zuordnung des Signals bei $\tau = 6.71$ ppm im PMR-Spektrum von **97** als von der Methylgruppe in 1-Stellung herrührend kann durch Vergleich mit dem Spektrum von **98**, dem Hydrochlorid von **82** vorgenommen werden: Bei **98** tritt das Signal der Dimethylamino-Gruppe stark verbreitert bei $\tau = 6.8-7.3$, das der Methylprotonen in 1-Stellung bei 6.72 ppm auf.



Die freie Base **96** konnte nicht kristallin erhalten werden. Die PMR-Daten des Öles (**96**) sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Bei der Umsetzung von DPCP mit **95** fällt als Nebenprodukt wieder ein 2:1-Addukt unbekannter Konstitution an.

2.2 Umsetzung von Bis-(4-chlorphenyl)-cycloproponon (29)
mit 2-Methylimino-1-methylpyrrolidin (95)

Die Umsetzung von 29 mit 95 in siedendem Benzol ist nach 5 Stunden beendet. Der Reaktionsverlauf entspricht hier ganz dem der Umsetzung von DPCP mit 95: Neben einem 2:1-Addukt können gelbe Kristalle eines 1:1-Adduktes isoliert werden. Die Strukturzuordnung als 99 basiert auf einem Vergleich des PMR-Spektrums mit dem von 96 (siehe Tabelle 12).

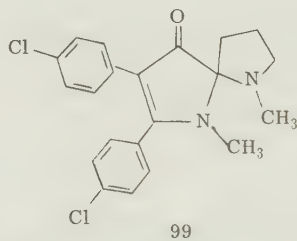


Tabelle 12 Vergleich der PMR-Spektren von 99 und 96 in CDCl_3

Verbindung	<u>99</u>	<u>96</u>
PMR	2.5-3.05 (8H; m)	2.4-3.1 (10H; m)
τ [ppm]	6.6-6.95 (2H; m)	6.6-7.0 (2H; m)
	7.14 (3H; s), 7.64 (3H; s)	7.15 (3H; s), 7.62 (3H; s)
	7.7-8.1 (4H; m)	7.7-8.1 (4H; m)

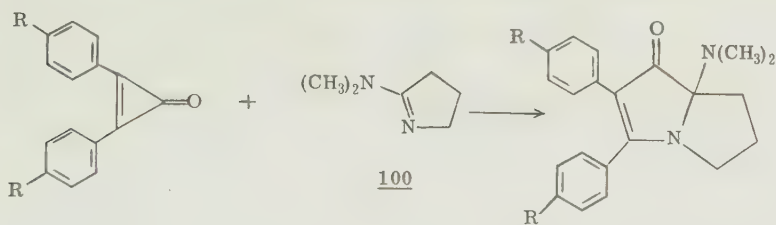
Die Carbonylfrequenz von 99 liegt bei 1660 cm^{-1} ; UV-Absorptionsmaxima (in CH_2Cl_2) finden sich bei (λ_{max} (e)) 385 (7150), 282 (16150) und 233 nm (15950).

2.3 Umsetzungen von DPCP bzw. Bis-(4-tert.-butyl-phenyl)-cycloproponon (27)
mit 2-Dimethylamino-1-pyrrolin (100)

DPCP vereinigt sich mit 100 innerhalb von drei Tagen in Benzol bei Raumtemperatur zu einem 1:1-Addukt. Die spektralen Daten (siehe Tabelle 13) sprechen für die bicycliche Struktur 101.

Die analoge Reaktion von 27 mit 100 zum Cycloaddukt 102 erfordert längeres Erhitzen

in Benzol. Die physikalischen Daten von 102 sind in Tabelle 13 aufgeführt.



1: R = H

27: R = C(CH₃)₃

101: R = H

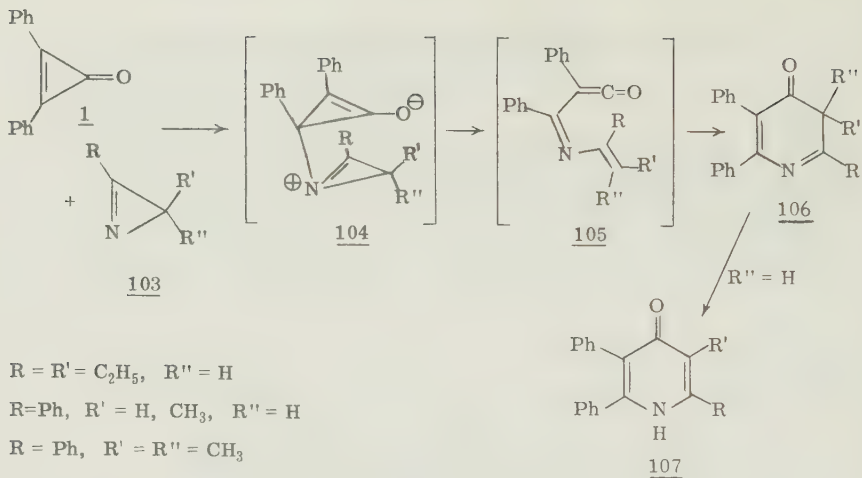
102: R = C(CH₃)₃

Tabelle 13 Physikalische Daten von 101 und 102

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) ν_{CO} [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₃ CN) λ_{max} [nm] (ϵ)
<u>101</u>	134-135	1658	2.50-2.85 (10H; m) 6.5-7.0 (3H; s) 7.50 (3H; s) 7.7-8.2 (4H; m)	355 (5700) 243 (16800)
<u>102</u>	151-152	1665	2.35-2.85 (8H; m) 6.8-7.0 (2H; m) 7.50 (3H; s) 7.8-8.2 (4H; m) 8.66 + 8.75 (18H; s)	355 (5800) 252 (19350)

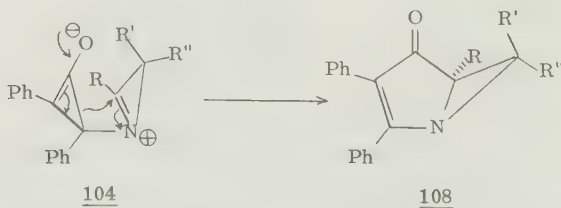
2.4 Reaktionen von Cyclopropenonen mit 2-Dialkylamino-1-azirinen

1972 erschien eine Arbeit von A. Hassner und A. Kascheres (Lit. 52), in der über das Verhalten von DPCP gegenüber Azirinderivaten (103) berichtet wurde (Umsetzungen oberhalb 100°C, Reaktionszeiten von 2-3 Tagen). In etwa 30 % Ausbeute wurden die Pyridone 106 und 107 erhalten. Folgender Mechanismus wurde vorgeschlagen:



Einem Dipol vom Typ 104 stehen im Prinzip 2 Möglichkeiten der Weiterreaktion offen:

- 1) Entweder öffnen beide gespannte Dreiringe gleichzeitig in der oben formulierten Weise, oder
- 2) es erfolgt die Öffnung des isocyclischen Rings schneller und es kommt zur Ausbildung der bicyclischen Verbindung 108.



Es stellte sich die Frage, ob die 2-Dialkylamino-1-azirine in ihrem Verhalten gegenüber DPCP den Amidinen oder den Azirin-Derivaten vom Typ 103 gleichen.

2.4.1 Umsetzung von DPCP mit 2-Piperidino-3,3-dimethyl-1-azirin (109)

2-Aminoazirin-Derivate wurden erst in jüngster Zeit durch Umsetzung von α -Chloren-aminen mit Natriumazid zugänglich (Lit. 88).

Tropft man eine äquimolare Menge von 109 zu einer Lösung von DPCP in Benzol, so tritt augenblicklich Gelbfärbung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vergleichbar mit derjenigen der Umsetzung von DPCP mit Pentamethylguanidin. Innerhalb weniger Stunden hat sich bei Raumtemperatur in 77 % Ausbeute ein kräftig gelbes 1:1-Addukt gebildet, dessen physikalische Eigenschaften in Tabelle 14 zusammengestellt sind.

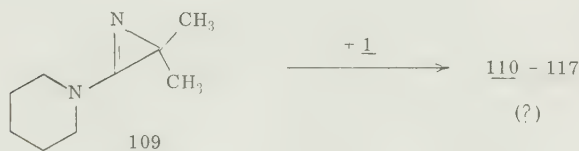
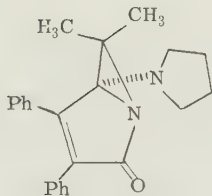


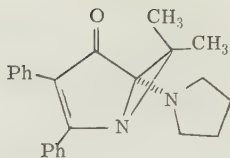
Tabelle 14 Physikalische Eigenschaften des 1:1-Adduktes aus DPCP und 109

Schmp. [°C]	UV (CH ₂ Cl ₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ)	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	IR (KBr) [cm ⁻¹]
153-154	410 (13050) 253 (21300)	2.4-3.0 (10H; m) 6.0-6.2 (4H; m) 8.1-8.45 (m) } (12H) 8.34 (s)	1632 1540 1498

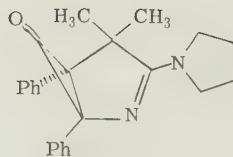
Von den für das Produkt in Frage kommenden Strukturen 110-117 scheiden 110 und 111 auf Grund des PMR-Spektrums (die Methylprotonensignale von 110 und auch 111 sollten als 2 Singulets erscheinen), 112 wegen der tiefen Carbonylfrequenz und des gefundenen langwelligen UV-Maximums (vgl. Tabelle 14) aus.



110

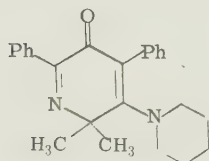


111

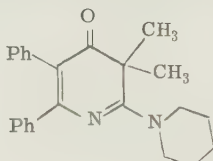


112

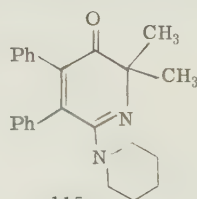
Es verbleiben damit die 5 Sechsringheterocyclus 113 bis 117 als mögliche Strukturen.



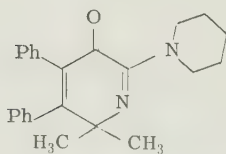
113



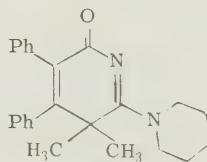
114



115



116



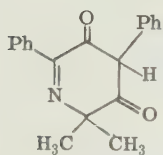
117

Zusätzliche Informationen über die Struktur des 1:1-Addukts liefert dessen Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure. Die spektroskopischen Daten des Hydrolyseprodukts (119) sind in Tabelle 15 aufgeführt.

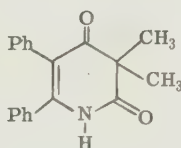
Tabelle 15 Spektroskopische Daten von 119

UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]
323 (9950)	3220, 1690,	2.5-3.0 (10H; m), 8.47 (6H; s)
235 (17900)	1645, 1609	1.6-1.8 (1H; NH)

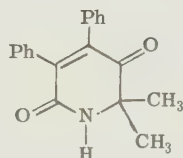
Von den Strukturen 113-117 kann 113 ausgeschlossen werden, da das PMR-Spektrum seines Hydrolyseprodukts (118) keine Aminogruppe aufweisen kann.



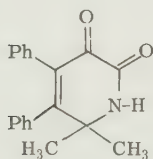
118



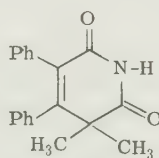
119



120

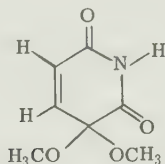


121

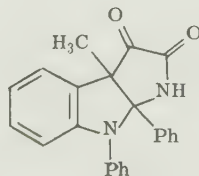


122

Das Absorptionsmaximum bei 323 nm spricht für einen β -Acylenamin-Chromophor (vgl. Kap. II.1.1), d.h. für Struktur 119. Das Absorptionsmaximum von 91 liegt bei etwa 270 nm. Wegen der Ähnlichkeit des Chromophoren in 91 und 120 ist ein Maximum bei 323 nm nicht mit Struktur 120 vereinbar. Gegen Struktur 121 und auch 122 sprechen die gefundenen Carbonylfrequenzen. Für 123 ist eine Absorptionsbande bei 1740 cm^{-1} beschrieben worden (Lit. 85), für die α -Dicarbonylverbindung 124 2 Banden bei 1770 und 1720 cm^{-1} (Lit. 89).

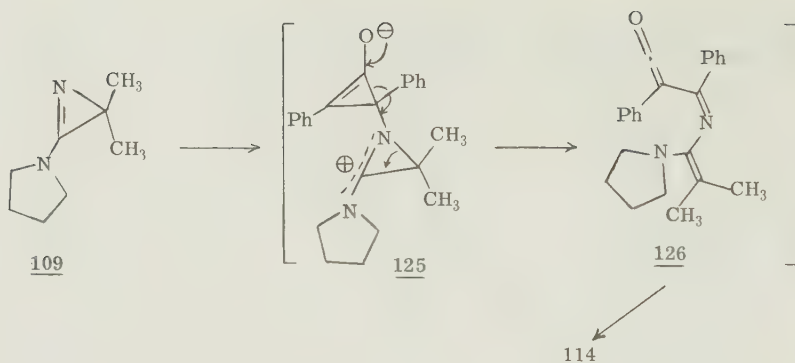


123

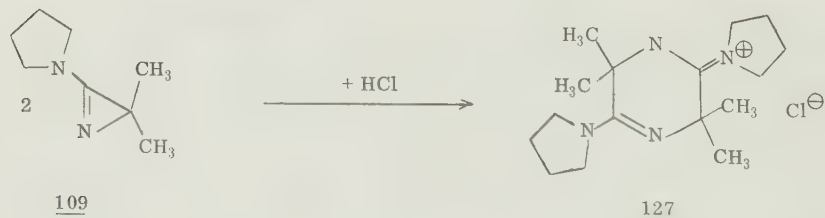


124

Wenn dem Hydrolyseprodukt die Struktur 119 zukommt, muß das Umsetzungsprodukt von DPCP mit 109 die Struktur 114 besitzen. Die Reaktion ist somit analog der Umsetzung von 103 mit DPCP - Bildung von 106 (Lit. 52) - verlaufen:



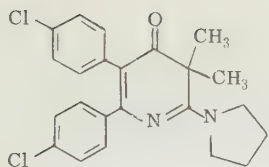
Der Dipol 125 beinhaltet als Strukturelement ein Aziriniumkation. Daß Aziriniumkationen eine rasche Ringöffnung eingehen, konnte Ghosez (Lit. 88) zeigen: Beim Eintropfen von 109 in ätherische Salzsäure scheidet sich sofort das Dimerisationsprodukt 127 ab.



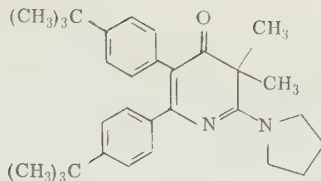
Der Nachweis der Ketenzwischenstufe 126 gelang nicht: Die Umsetzung von DPCP mit 109 verläuft auch in Methanol als Lösungsmittel unter Bildung von 114. Das Methanol kann also nicht erfolgreich mit der Ringschluß-Reaktion von 126 zu 114 konkurrieren.

2.4.2 Umsetzungen von Bis-(4-chlor-phenyl)-cyclopropenon (29) bzw. Bis-(4-tert.-butyl-phenyl)-cyclopropenon (27) mit dem Azirin 109

Wie auf Grund der raschen Bildung von 114 zu erwarten war, lassen sich auch andere Cyclopropenon-Derivate ohne Schwierigkeit an 2-Piperidino-3,3-dimethyl-1-azirin anlagern. In Tabelle 16 sind die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Addukte 128 und 129 zusammengestellt.



128



129

Tabelle 16 Physikalische Eigenschaften von 128 und 129

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
<u>128</u>	184-185	1635, 1590, 1500	2.4-3.0 (8H; m), 5.9-6.25 (4H; m) 8.1-8.45 (12H; m) (8.34 s)	412 (12650) 260 (21350)
<u>129</u>	199-203	2960, 1632, 1608, 1508	2.4-3.05 (8H; m) 6.0-6.3 (4H; m) 8.1-8.5 (12H; m) 8.70/8.72 (18H; s)	411 (13000) 260 (23400)

2.4.3 Reaktion von Diphenylcyclopropenthion (78) mit 109

Die bisher in der Literatur bekannt gewordene Chemie von Cyclopropenonderivaten besteht hauptsächlich aus den Reaktionen des Diphenylcyclopropenons. Reaktionen von Alkyl- oder anderen Aryl-Derivaten sind verhältnismäßig wenig untersucht worden. Auch die Chemie des Diphenylcyclopropenthions ist, wahrscheinlich wegen dessen thermischer Instabilität, bisher etwas vernachlässigt worden.

Die Umsetzung von 78 mit 109 gelingt schon bei Raumtemperatur; nach 24 Stunden kann man als Produkt Nadeln mit metallisch-grünem Oberflächenglanz (75% Ausbeute) isolieren. Die physikalischen Daten dieses Produkts (130) sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Der Strukturvorschlag 130 wird, wie nachfolgend gezeigt, durch die Umsetzung mit Methyljodid untermauert.

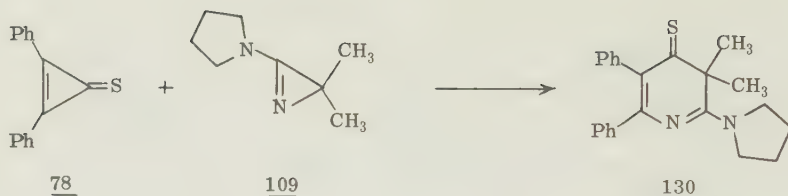
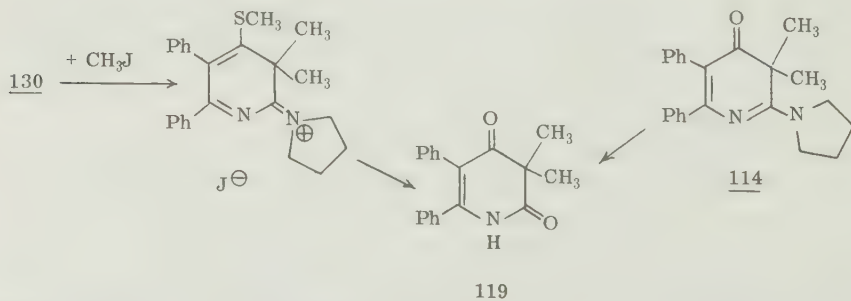


Tabelle 17 Physikalische Daten von 130

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CD ₂ Cl ₂) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
199-201	2940, 1500, 1448, 1288, 1220	2.4 -3.0 (10H; m) 5.85-6.2 (4H; m) 8.07 (s) + 8.0-8.4 (12H; m)	496 (19400) 286 (18250)

Die Konstitution von 130 kann durch die spektralen Daten allein nicht gesichert werden. Es wurde daher versucht, durch Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff eine Beziehung zu 114 herzustellen.

Läßt man eine Lösung von 130 in Aceton mit einem Überschuß von Methyljodid 3 Tage lang bei Raumtemperatur stehen, so schlägt die anfänglich tiefrote Farbe der Lösung nach gelborange um. Behandlung des Reaktionsprodukts mit verdünnter Salzsäure führt unter Methylmercaptan-Entwicklung zu einem Produkt, das sich laut IR-Spektrum und Schmp. als identisch mit 119 erweist.



Die Hydrolyse von 130 mit verdünnter Salzsäure führt zu einem gelben Produkt, dem Struktur 131 zukommt. Die physikalischen Eigenschaften von 131 sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

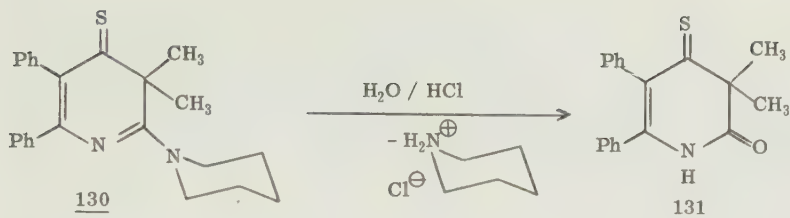


Tabelle 18 Physikalische Eigenschaften von 131

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CD ₂ Cl ₂) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
201-202	3190, 3100, 1680, 1582, 1203	1.2-1.4 (1H) 2.4-3.1 (10H; m) 8.23 (6H; s)	393 (17250) 252 (11500)

Die Umsetzung von Diphenylcyclopropenthion (78) mit 2-Piperidino-3,3-dimethyl-1-azirin (109) nimmt also den gleichen Verlauf wie die Reaktion von DPCP mit 109.

2.4.4 Umsetzung von DPCP bzw. Diphenylcyclopropenthion (78) mit 2-Dimethylamino-3,3-dimethylazirin (132)

Der Verlauf der Additionen von DPCP und 78 an 132 entspricht den Bildungsweisen von 114 und 130. Die Strukturen der Cycloaddukte 133 und 134 (vgl. Tabelle 19) können auf Grund ihrer Hydrolyseprodukte, die mit 119 bzw. 131 identisch sind, leicht zugeordnet werden.

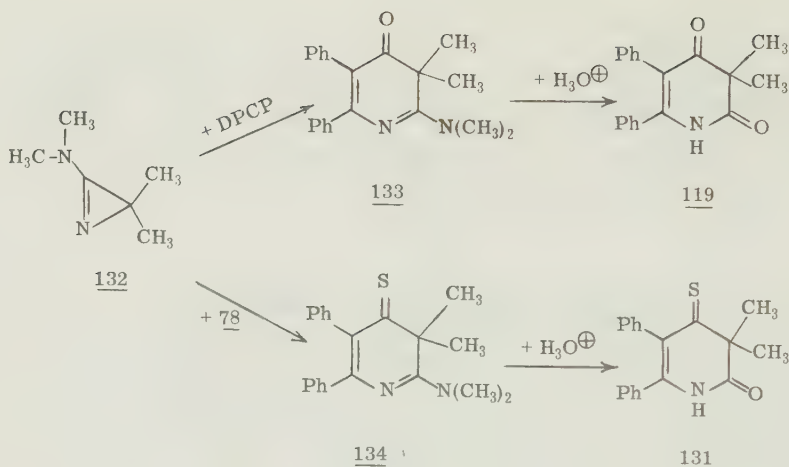


Tabelle 19 Physikalische Eigenschaften von 133 und 134

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
<u>133</u>	184-185	1633, 1545, 1509, 1395	2.35-2.95 (10 H; m) 6.80 (6 H; s) 8.33 (6 H; s)	405 (11800) 252 (19500)
<u>134</u>	219-220	1528, 1495, 1478, 1290	⁺ 2.4-3.0 (10 H; m) 6.60 (6 H; s) 8.05 (6 H; s)	489 (25400) 284 (24950)

⁺ in CD₂Cl₂

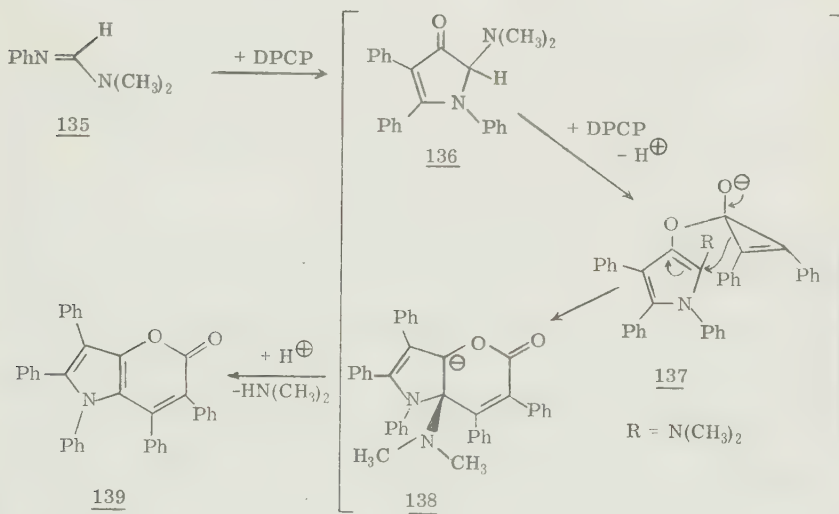
3. Umsetzung von DPCP mit N,N-Dimethyl-N-phenyl-formamidin (135)

Ähnlich wie im Falle des N,N-Dimethyl-N¹-phenyl-acetamidins (90) erfordert die Vereinigung von DPCP mit 135 verschärfte Reaktionsbedingungen. Nach 18stdg. Erhitzen in Toluol war, wie ein Dünnschichtchromatogramm zeigte, eine Vielzahl von Produkten entstanden. Die Aufarbeitung des Gemisches brachte blaßgelbe, schwerlösliche Kristalle, deren PMR-Spektrum nur noch Signale im Bereich aromatischer Protonen zeigt. Hin-
weise auf ein "2:1-Addukt weniger Dimethylamin" geben das massenspektrometrisch

gefundene Molekulargewicht (515) und die Elementaranalyse.

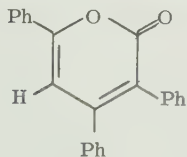
Für die Substanz wird die Konstitution 139 vorgeschlagen; eine eindeutige Struktur-sicherung ist bisher noch nicht gelungen.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen ließe sich folgender Reaktionsverlauf formulieren:

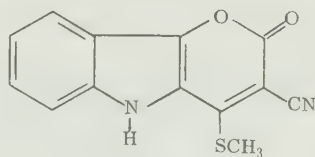


An das primär entstandene Addukt 136 könnte sich ein weiteres Molekül DPCP unter Bildung von 137 anlagern. Der Angriff der σ -Bindung des Cyclopropenonrings in 137 könnte dann intramolekular am C-2 des Pyrrolrings erfolgen, wobei sich zuerst 138 und dann durch Eliminierung von Dimethylamin 139 bilden würde.

Für α -Pyrone vom Typ 140 werden in der Literatur charakteristische Carbonylfrequenzen bei $1690\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ und UV-Maxima bei $320\text{--}370\text{ nm}$ angegeben (Lit. 34).



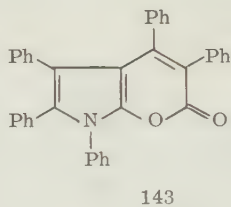
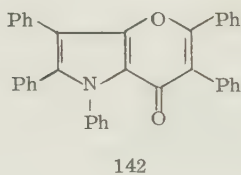
140



141

Im IR-Spektrum von 141 findet sich eine C=O-Bande bei 1660 cm^{-1} und im UV-Spektrum treten Maxima auf bei 385 (16600), 325 (12600) und 256 (8900) (Lit. 90).

Die spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 20) sprechen für die Struktur 139, jedoch können die Isomeren 142 und 143 nicht eindeutig ausgeschlossen werden.



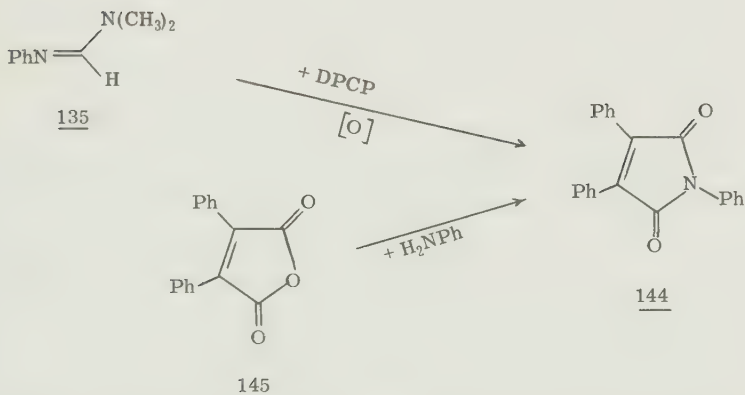
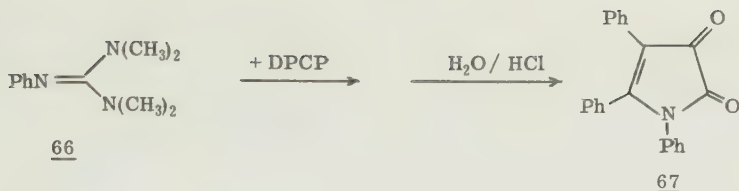
Der Versuch, 139 durch Erhitzen mit Anilin in ein Pyridon-Derivat überzuführen, ist gescheitert.

Aus der Mutterlauge des Produktgemisches der Umsetzung von DPCP mit 135 konnte noch eine zweite Substanz (144) isoliert werden. Durch Säulenchromatographie erhielt man gelbe Nadeln, deren PMR-Spektrum ebenfalls nur Signale aromatischer Protonen aufweist. Aus der Elementaranalyse errechnet sich die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Damit in Übereinstimmung steht das massenspektrometrisch gefundene Molekulargewicht (325).

Bei der Umsetzung von DPCP mit 66 (vgl. Kap. I.5) wurde eine rote Substanz (67) mit der gleichen Zusammensetzung erhalten. Für die zu 67 isomere gelbe Verbindung 144 ist die Struktur eines Triphenylmaleinimids denkbar. Die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 20) stehen mit dieser Annahme in Einklang.

Tabelle 20 Physikalische Daten von 139 und 144

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
<u>139</u>	258-259	1695, 1595, 1565, 1495	2.45-3.45 (m)	377 (25650) 247 (24650)
<u>144</u>	176-177	1760, 1608, 1620, 1595, 1500, 1380	2.3-2.8 (m)	370 (3100) 294 (7150) 232 (24250)

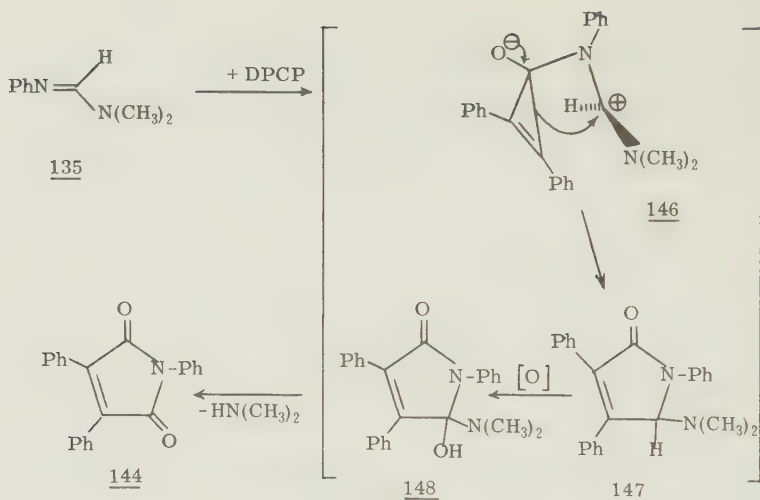


Eine unabhängige Synthese von 144 durch Erhitzen von Diphenyl-maleinsäureanhydrid (145) mit Anilin in Äthanol bestätigt diese Strukturzuordnung.

Im Hinblick auf die Entstehung von Produkt 144 ist bemerkenswert, daß ein Angriff des Iminostickstoffs von 135 an der Carbonylgruppe von DPCP vermutlich unter Bildung der Zwischenstufe 146 erfolgt sein muß; außerdem läßt sich die Bildung von 144 nur durch eine Oxidation im Verlauf der Reaktion erklären.

Das Cycloaddukt 147 könnte durch Luftsauerstoff oxidiert werden und das Primäraddukt 148 dann durch Abspaltung von Dimethylamin in 144 übergehen. (Zur leicht erfolgenden Autoxidation von Pyrrolinon-Derivaten vgl. Lit. 79, 83).

Die wichtigste Schlußfolgerung aus der Umsetzung von DPCP mit Dimethylphenyl-formamidin (135) besteht darin, daß das DPCP zwei von einander unabhängige Reaktionswege beschreitet: 139 und 144 können nicht aus der gleichen Vorstufe entstanden sein, da der Primärangriff des Iminostickstoffs von 135 bei der Bildung von 139 am C-1 und bei der Entstehung von 144 am C-3 stattgefunden haben muß.



4. Umsetzungen von DPCP mit 2-Aziridinyl-azomethinen

4.1 Reaktion von DPCP mit 2-Aziridinyl-1-pyrrolin (149)

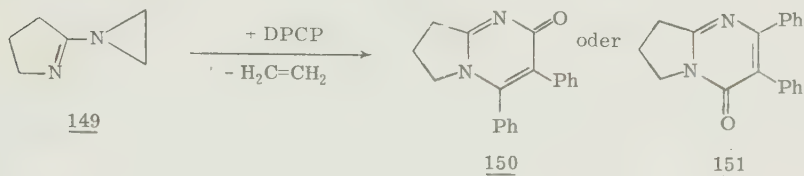
2-Aziridinyl-azomethine sind in jüngster Zeit durch Umsetzung von Imidsäureestern mit Aziridin bequem zugänglich geworden (Lit. 91).

Die Umsetzung des Aziridinylpyrrolins **149** mit DPCP in Benzol bei 80°C ist innerhalb von drei Stunden beendet. Aus dem Reaktionsgemisch können in 74 % Ausbeute farblose Kristalle (**150**) isoliert werden, deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 21 zusammengestellt sind.

Tabelle 21 Physikalische Daten von **150**

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CD ₂ Cl ₂) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
253-255	1633, 1625, 1615, 1600, 1580, 1540, 1455	2.5-2.95 (10H; m) 6.2 (2H; t, J=2Hz) 6.9 (2H; t, J=2Hz) 7.5-8.05 (2H; m)	250 (10650) mit Schulter bei 294 (5650)

Das Molekulargewicht (massenspektrometrisch) von 150 beträgt 288. Für ein 1:1-Addukt errechnet sich als Molekulargewicht 316. Durch die Elementaranalyse und das PMR-Spektrum wird ein "Verlust" von Äthylen angezeigt.



Der Strukturvorschlag 150 wird durch die Ähnlichkeit des UV-Spektrums mit den Spektren der Vergleichsverbindungen 152 und 153 gestützt (Lit. 92, 93) (vgl. Tabelle 22). Ein weiteres Argument für die Struktur 150 ergibt sich aus der tiefen Lage der Carbonylbande in 150, 152 und 153. Die ebenfalls denkbare Struktur 151 sollte in der Lage der C=O-Frequenz im IR-Spektrum und im Habitus des UV-Spektrums den Verbindungen 154 und 155 (siehe Tabelle 22) gleichen (Lit. 92, 93).

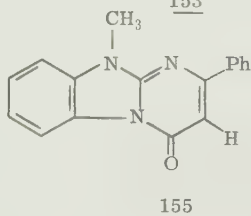
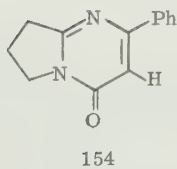
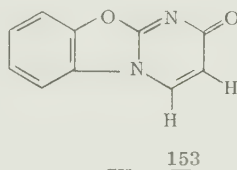
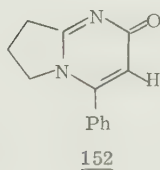


Tabelle 22 Spektroskopische Daten der Verbindungen 150 und 152 bis 155

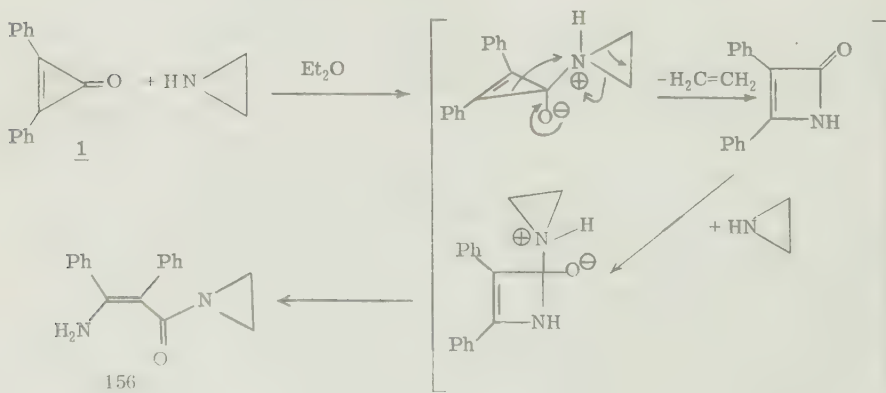
Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]	λ_{max} [nm] (ϵ) in Äthanol
<u>150</u>	1633	⁺ 250 (10650); Schulter bei 294 (5650)
<u>152</u>	1635	238 (18600)
<u>153</u>	1625	243 (15100); 292 (20000)
<u>154</u>	1670-1690	222 (12600); 238 (20400); 280 (7400); 286 (7750)
<u>155</u>	1685	241 (10000); 307 (1000)

⁺ in CH_2Cl_2

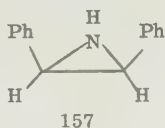
Die Umsetzung von DPCP mit 149 kann auch bei Raumtemperatur in Aceton vorgenommen werden. Nach drei Tagen läßt sich ebenfalls 150 isolieren.

Die relativ leichte Abspaltung von Äthylen bei der Entstehung von 150 ist zwar erstaunlich, jedoch sind bereits ähnliche Fälle beschrieben worden:

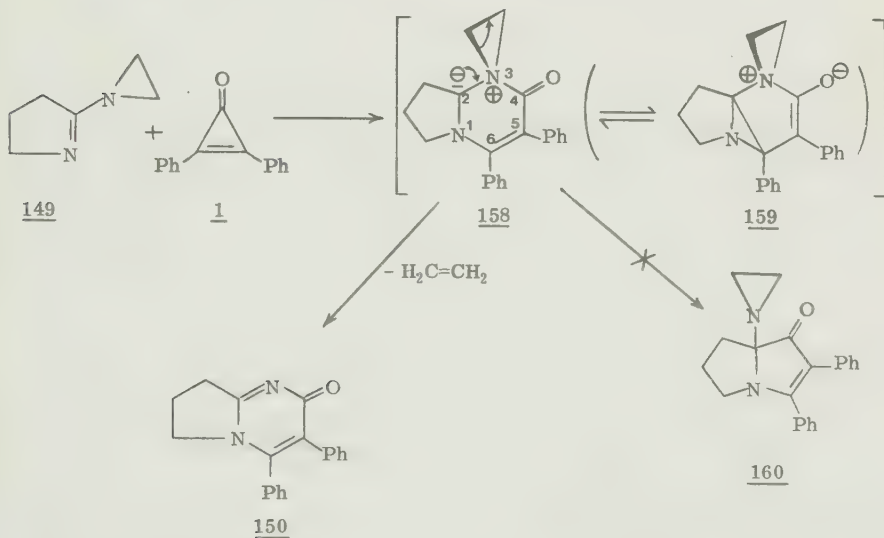
E.V. Dehmlow (Lit. 87, 94) hat 1967 bei der Umsetzung von DPCP mit Aziridin das 1:2-Addukt 156 erhalten und dafür folgenden Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



Durch Einsatz des *cis*-Diphenylaziridins 157 konnte der Autor einen stereospezifischen Verlauf der Olefinabsplattung sicherstellen.



Die Bildung von 150 läßt sich über ein Betain (158) erklären:



Das freie Elektronenpaar am C-2 des intermediär auftretenden "Vorläuferylids" 158, das normalerweise intramolekular an der Carbonylgruppe oder auch am C-6 angreifen sollte, besitzt in 158 die Möglichkeit, durch Äthylenabsplattung einen Ladungsausgleich zu schaffen. Dieser Schritt ist offenbar bevorzugt, weil 1) die Ringspannung des Aziridin-iumkations aufgehoben wird und 2) die Bildung eines neuen Dreirings, wie sie bei einer "Stevens-Umlagerung" oder bei der Entstehung des Betains 159 zu fordern wäre, vermieden wird.

4.2 Reaktion von DPCP mit 7-Aziridinyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin (161)

Wie das Aziridinylpyrrolin 149 reagiert auch das Aziridinyl-azepin 161 leicht mit DPCP. Das Produkt 162 gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften (siehe Tabelle 23) der Verbindung 150.

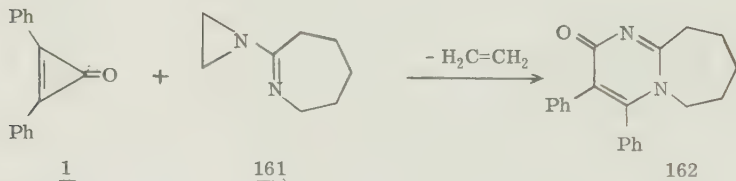


Tabelle 23 Physikalische Eigenschaften von 162

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CD ₂ Cl ₂) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
249-251	1633, 1615, 1595, 1522	2.5 -3.1 (10H; m) 6.05-6.35 (2H; m) 6.75-7.2 (2H; m) 7.9 -8.6 (6H; m)	255 (13000)

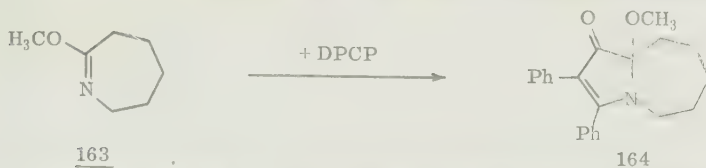
III. Reaktionen von Diphenylcyclopropenon mit Imidsäureestern

Während Cyclopropenone mit Enaminen noch relativ rasch reagieren, sind bis heute noch keine vergleichbaren Umsetzungen mit Enoläthern bekannt geworden. Es war deshalb von Interesse zu prüfen, wie sich Aza-enoläther, d.h. Imidsäureester gegenüber Cyclopropenonen verhalten.

1. Umsetzung von DPCP mit 7-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin (163)

Für eine quantitative Vereinigung von DPCP mit dem Imidsäureester 163 benötigt man mehr als zwei Tage bei 110°C. Obwohl unter derartigen Bedingungen selbst in Abwesenheit von Nucleophilen schon eine Dimerisation (und zum Teil auch eine Zersetzung von DPCP zu Tolan und Kohlenmonoxid) möglich ist (Lit. 25, 26), entsteht bei obiger Reaktion in recht guter Ausbeute ein gelbes, im UV-Licht stark fluoreszierendes 1:1-Addukt

(164). Die physikalischen Eigenschaften von 164 sind in Tabelle 24 zusammengefasst.



Die Strukturzuordnung wurde auf Grund eines Vergleiches der UV-Spektren von 164 mit 101 vorgenommen.

2. Umsetzung von DPCP mit 2-Methoxy-1-pyrrolin (165)

In analoger Weise wie 163 verhält sich auch 165 gegenüber DPCP.

Die UV-Spektren des entstandenen Cycloaddukts 166 lassen eine schwache negative Solvatochromie erkennen (siehe Tabelle 24).

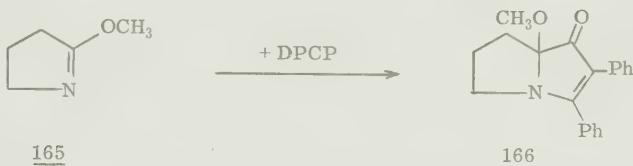
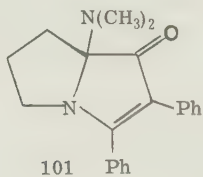


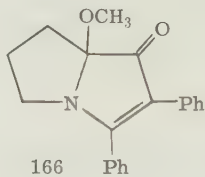
Tabelle 24 Physikalische Eigenschaften von 164 und 166

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
164	164-165	1676, 1605, 1545, 1360	2.3 -2.8 (10H; m) 6.3 -6.7 (5H; m) 7.5 -9.0 (8H; m)	381 (7850) 264 (13300)
166	138-145	1670, 1600, 1550, 1400	2.55-2.85 (10H; m) 6.68-7.1 (5H; m) 6.68 (s) 7.8 -8.1 (4H; m)	(C ₆ H ₆) 387 (6500) 345 (6300) (CH ₃ CN) 380 (5400) 341 (5800) 243 (17300)

Auffällig ist die bathochrome Verschiebung des längstwelligen UV-Maximums beim Übergang von 101 zu 166:



$$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 357 \text{ nm}$$

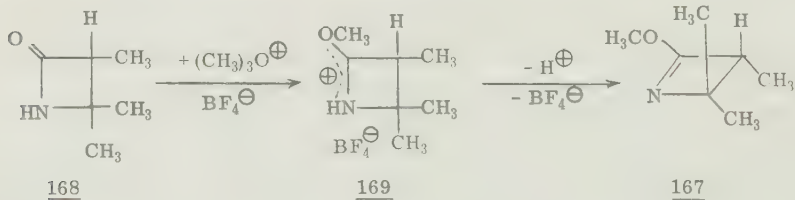


$$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 387 \text{ nm}$$

Die Reaktion von 165 mit DPCP entspricht also der von 100 mit DPCP.

3. Umsetzung von DPCP mit 2-Methoxy-3,4,4-trimethyl-1-azetin (167)

Das 2-Methoxy-3,4,4-trimethyl-1-azetin (167) wurde durch Alkylierung des β -Lactams 168 mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat und anschließender Deprotonierung des Produkts 169 nach bekanntem Vorbild (Lit. 95) in guter Ausbeute synthetisiert.



167 vereinigt sich rascher mit DPCP als 165. Nach 20 Stunden bei 80° können in 49 % Ausbeute gelbe Kristalle isoliert werden.

Daß sich die beiden Reaktionspartner im Verhältnis von 1 : 1 vereinigt haben, geht aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse hervor. Das Elektronenspektrum dieses 1 : 1-Addukts gleicht demjenigen von 166 und weist damit auf die Struktur 170 hin. Etwas verwirrend ist auf den ersten Blick der Linienreichtum des PMR-Spektrums (vgl. Abb. 10).

Die Vielfalt der Signale im PMR-Spektrum wird durch das Vorliegen eines Gemisches der isomeren 170a und 170b hervorgerufen. Eine Zuordnung der Signale ist in Tabelle 25 angegeben.

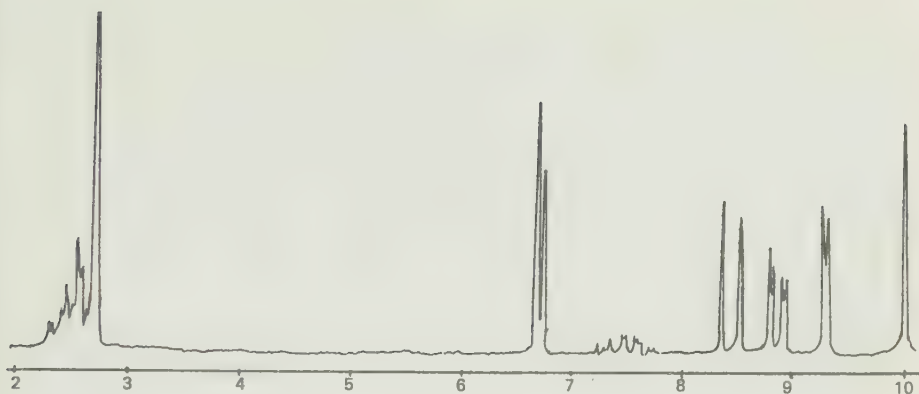
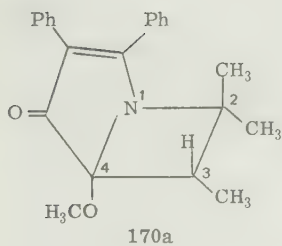


Abb. 10 PMR-Spektrum von 170 in CDCl_3 ; τ [ppm]



+

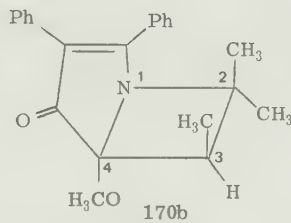


Tabelle 25 PMR-Signale von 170a und 170b (CDCl_3 ; τ [ppm])

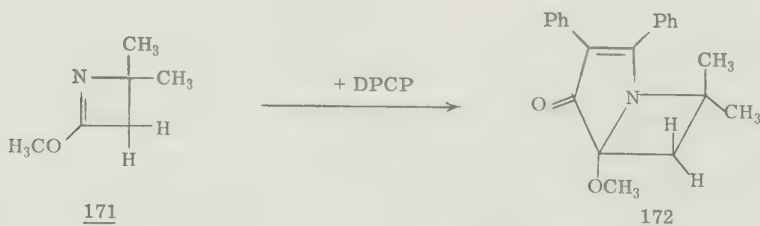
Gruppe	<u>170a</u>	<u>170b</u>
$-\text{OCH}_3$	6.69 (s)	6.73 (s)
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{H} \\ \diagdown \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{7.2-7.8 (m) \text{---}} \\ \text{8.84 (d)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{8.87 (d) \text{---}} \\ \text{8.87 (d)} \end{array}$
} $J = 12 \text{ Hz}$		
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{9.27 (s)} \\ \text{8.37 (s)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{9.31 (s)} \\ \text{8.52 (s)} \end{array}$

Wegen der asymmetrischen Substitution von 167 hat das DPCP zwei Möglichkeiten, die CN-Doppelbindung anzugreifen, wodurch es zur Bildung der zwei Isomeren 170 kommt.

Wie aus dem PMR-Spektrum der Rohsubstanz hervorgeht, ist eines der beiden Isomeren (170a) in etwas größerer Menge vorhanden. Man muß annehmen, daß bei der Bildung von 170b wegen der zwei cis-ständigen Methylgruppen eine etwas größere sterische Hinderung auftritt als bei der Entstehung von 170a. Auf Grund dieser Annahme erfolgte in Tabelle 25 die Zuordnung der etwas intensiveren Signale zu Struktur 170a und die der schwächeren zu 170b. Nach Aussage der Integration der PMR-Signale entstehen die Isomeren 170a und 170b etwa im Verhältnis 55:45. Umkristallisation aus Äthanol bringt keine nennenswerte Veränderung dieser Zusammensetzung. Ebenso wenig war eine Trennung des Produktgemisches wegen der gleichen Laufgeschwindigkeit der Isomeren auf einer Kieselgel-Säule möglich. Auch bei der Dünnschichtchromatographie war nie eine Trennung der Isomeren zu beobachten.

4. Reaktion von DPCP mit 2-Methoxy-4,4-dimethyl-1-azetin (171)

Das Problem der Isomerenbildung, das bei der Umsetzung von DPCP mit 167 auftrat, kann man durch Einsetzen des im Bezug auf die Ringebene symmetrisch substituierten Azetins 171 umgehen: Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von 170 erhält man aus DPCP und 171 das Cycloaddukt 172 in 55% Ausbeute.



Das PMR-Spektrum (in CDCl₃) ist gegenüber dem von 170 deutlich vereinfacht. Neben den Signalen von 10 Phenylprotonen bei $\tau = 2.3-2.95$ (m) und der Methoxygruppe bei $\tau = 6.71$ (s) erscheinen die beiden Methylgruppen am Vierring als Singulets bei $\tau = 8.34$ und $\tau = 9.24$ ppm. Die CH₂-Protonensignale treten bei $\tau = 6.67$ und $\tau = 7.71$ ppm auf.

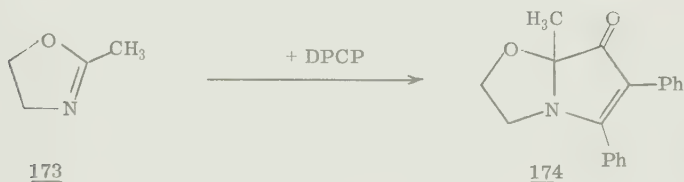
Weitere physikalische Daten von 172 und vom Gemisch aus 170a und 170b bringt die Tabelle 26.

Tabelle 26 Physikalische Eigenschaften von 170 und 172

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
<u>170</u>	148-157	1686, 1681, 1600, 1592, 1552	391 (4750), 340 (8250) 255 (20550)
<u>172</u>	127-128	1685, 1600, 1580, 1555	392 (7600), 338 (8950) 255 (21900)

5. Umsetzung von DPCP mit 2-Methyl-1-oxazolin (173)

Die Reaktion von DPCP mit 173 erfolgt nur sehr zögernd. Nach drei Tagen bei 110° (Toluol) kristallisieren aus der erkalteten Lösung hellgelbe Nadeln aus. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnte kein PMR-Spektrum aufgenommen werden. Da die UV-Daten (siehe Tabelle 27) denen von 166 entsprechen, wird für das Reaktionsprodukt die Konstitution 174 vorgeschlagen.



Wie bei 166 tritt auch bei 174 eine stark bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande im UV-Bereich verglichen mit der von 101 auf (siehe Abschnitt II.2.3).

Tabelle 27 Physikalische Eigenschaften von 174

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
242-243	1690, 1660, 1580, 1560	388 (5050), 329 (8000) 244 (19100)

6. Reaktion von DPCP mit 2-Methylmercapto-1-pyrrolin (175)

Imidsäureester und Imidsäurethioester reagieren etwa gleich schnell mit Cyclopropenonen: Die Umsetzung von DPCP mit 2-Methylmercapto-1-pyrrolin (175) in siedendem Toluol ist nach 30 Stunden beendet. Die spektroskopischen Daten der anfallenden gelben Kristalle (vgl. Tabelle 28) sind nur mit der Struktur 176 zu vereinbaren.

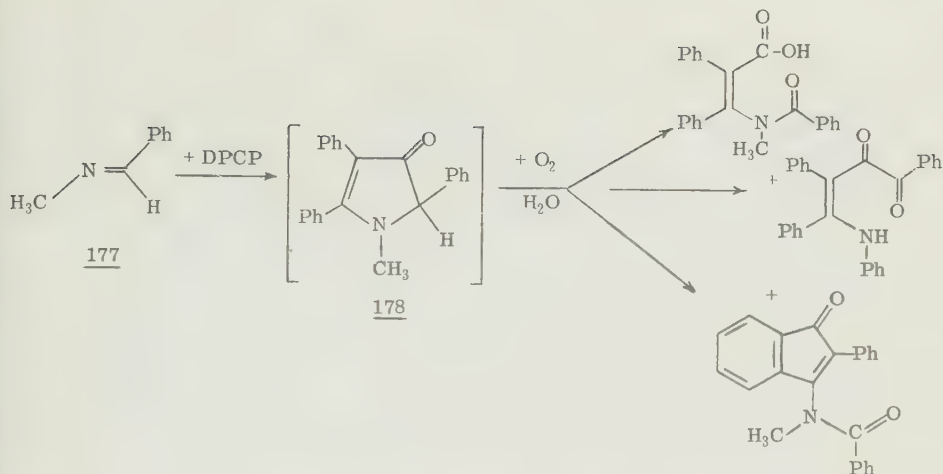


Tabelle 28 Physikalische Eigenschaften von 176

Schmp. [°C]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
106-107	2.6-2.8 (10H;m) 6.2-8.0 (9H;m), 7.92 (s)	383 (6050) 245 (19100)

Alle drei Pyrroline (100, 165, 175) reagieren also mit DPCP in der gleichen Weise.

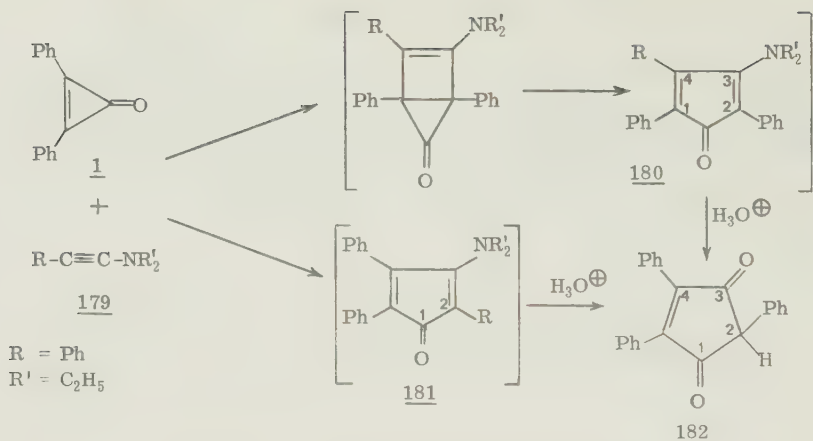
Im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen wurden in der Literatur Reaktionen von Azomethinen ohne elektronenabgebende Substituenten bekannt (Lit. 53, 54), z.B. die Umsetzung von N-Methylbenzaldimin (177) mit DPCP (Lit. 53) in Isopropanol. Die entstandenen Autoxidationsprodukte verlangen ebenfalls die Annahme einer Pyrrolinon-Zwischenstufe (178):



Auf weitere Reaktionen von Cyclopropanonen mit Azomethinen wurde bereits in den Kapiteln I.1.3 und II.2.4 hingewiesen.

IV. Umsetzung von 2,3-Diphenyl-4,4-dicyan-triafulven (184) mit 1-Diäthylamino-1-propin (183)

Die Reaktion von DPCP mit Tetramethylguanidin (siehe Kapitel I.1.1) ist so verlaufen, daß eine Cycloaddition des Nucleophils an die Kohlenstoffatome C-1 und C-3 von DPCP eingetreten ist. Nach diesem Ergebnis erhob sich erneut die Frage nach der Additionsrichtung des Inamins 179 an DPCP, die von Franck-Neumann (Lit. 42) nicht eindeutig geklärt worden ist; der Autor nahm eine Addition von 179 an die Doppelbindung im Dreiring von DPCP an und formulierte die Bildung von 182 über die Zwischenstufe 180.



Wie aus dem obigen Schema ersichtlich ist, kann aber auch bei einer Addition von 179 unter Öffnung der C-1/C-3-Bindung von DPCP über die Zwischenstufe 181 das gleiche Hydrolyseprodukt 182 erhalten werden. In 182 ist nicht mehr feststellbar, ob der Phenylrest am C-2 oder der am C-4 aus dem Inamin stammt.

Die Verwendung von 1-Diäthylamino-1-propin (183) sollte diese Frage klären. Die Umsetzung von 183 mit DPCP lieferte jedoch bisher kein isolierbares Produkt.

Im Gegensatz dazu kann aus der tiefblauen Lösung, die bei der Reaktion von 183 mit 184 entsteht, ein beigefarbenes Perchlorat abgetrennt werden. Mit Triäthylamin lassen sich aus ihm in 68% Ausbeute schwarzblaue Kristalle eines 1:1-Addukts gewinnen. Für die Konstitution des Produkts sind die Strukturen 185, 187 und 189 zu diskutieren. Eine Entscheidung zu Gunsten von 185 ermöglicht, wie unten gezeigt wird, die Hydrolyse. Die physikalischen Eigenschaften von 185 und die seines Hydrolyseprodukts (186) sind in Tabelle 29 aufgeführt.

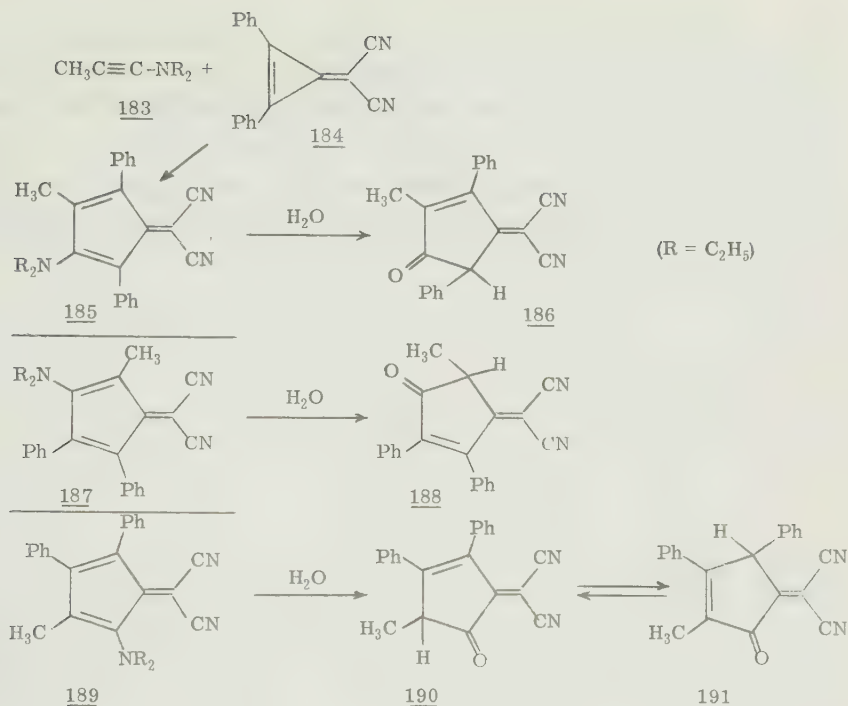


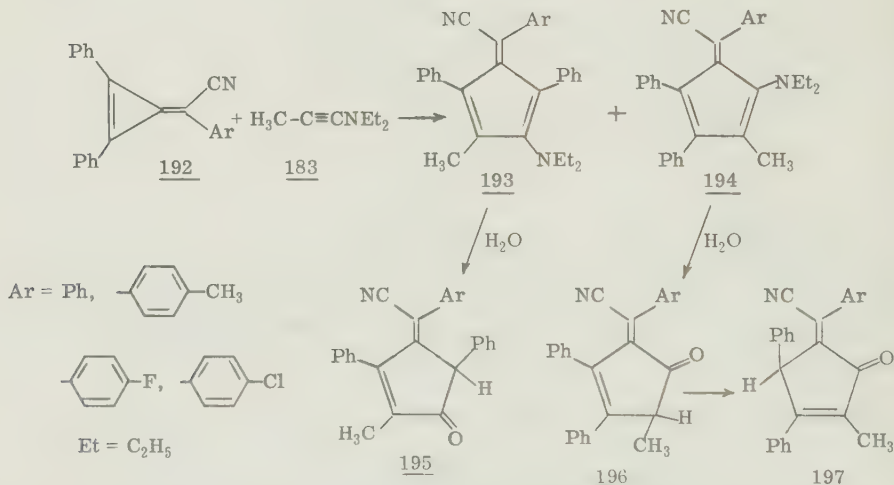
Tabelle 29 Physikalische Eigenschaften von 185 und 186

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (ε)
<u>185</u>	164-165	2200, 1500	2.4-2.8 (10H; m) 8.03 (3H; s) 6.73 (4H; q, J = 7 Hz) 8.95 (6H; t, J = 7 Hz)	602 (4150) 368 (14800) <u>C₆H₆</u> : 588 (3750) 369 (13600)
<u>186</u>	149-150	2220, 1710, 1580	2.3-2.95 (10H; m) 5.53 (1H; s) 8.05 (3H; s)	<u>Anion</u> : 576 (1200) 321 (15900)

Das PMR-Spektrum des Hydrolyseprodukts ist nur mit den Strukturen 186 und 191 in Einklang zu bringen, da neben dem Singulett einer Methylgruppe nur noch ein ebenfalls

scharfes Signal eines einzelnen Protons auftritt.

H.U. Wagner und G. Zoulek (Lit. 96) konnten bei den Umsetzungen von 183 mit 4-Aryl-4-cyan-triafulvenen 192 je nach Reaktionsbedingungen die Pentafulvene 193 und 194 isolieren. Bei der Hydrolyse von 194 entstand das Produkt 196, das sich beim Erwärmen (Umkristallisation) spontan in 197 umlagerte. Auf Grund der Hydrolyseprodukte 195 und 196 konnte nun eine eindeutige Zuordnung der Pentafulvene 193 und 194 gegeben werden.



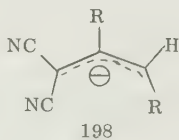
Bei der Hydrolyse des Reaktionsprodukts aus 183 und 184 konnte Verbindung 190 nicht nachgewiesen werden.

Ein UV-Spektrenvergleich von 193 (und 194) mit 185 bestätigt dann eindeutig die Strukturzuordnung im Sinne von 185. 183 hat sich also im Gegensatz zu Tetramethylguanidin an die Doppelbindung im Dreiring von 184 addiert.

Im Verlauf unserer Untersuchungen erschienen in der Literatur Mitteilungen von Sprouse (Lit. 59) und Eicher (Lit. 97) über die gleiche Reaktion, in denen ebenfalls Struktur 185 vorgeschlagen wurde. Auch in der Arbeit von Sprouse (Lit. 59) wurde über einen UV-Spektrenvergleich mit Modellverbindungen die Struktur 185 sichergestellt.

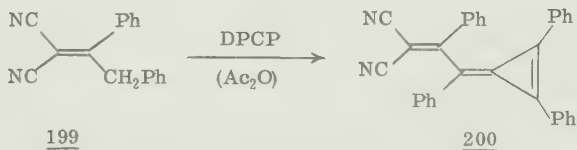
V. Kondensationen von Cyclopropenonen mit CH-aciden Verbindungen

CH-acide Verbindungen vom Typ des Malodinitrils und des Phenylmalodinitrils lassen sich leicht mit Cyclopropenonen zu Triäfulvenen kondensieren (Lit. 7-12, 98). Wie bereits in der Einleitung erwähnt, fungieren bei diesen Umsetzungen als eigentliche Elektrophile Cyclopropenylumkationen. Die Reaktionen nehmen daher auch einen andersartigen Verlauf als die bisher beschriebenen Cycloadditionen mit ungesättigten Nucleophilen. In der Literatur sind Beispiele für Reaktionen von DPCP mit Allylanionen vom Typ 198 noch nicht bekannt.



1. Umsetzung von DPCP mit 1-Benzyl-1-phenyl-2,2-dicyanäthylen (199)

Nach Erhitzen von DPCP mit 199 in Acetanhydrid scheiden sich aus der Lösung orangefarbene Kristalle ab.



Die Struktur 200 ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum und besonders aus dem IR-Spektrum (eine Bande bei 1810 cm⁻¹ zeigt an, daß der Dreiring erhalten geblieben ist).

Das längstwellige Maximum im Elektronenspektrum von 200 zeigt eine negative Solvatochromie (siehe Tabelle 30). In Schwefelsäure, worin 200 offensichtlich protoniert wird, ist die längstwellige Bande stark hypsochrom verschoben. Weitere physikalische Daten von 200 sind in Tabelle 30 aufgeführt.

1.1 HMO-Berechnungen zu den Elektronenspektren von Vinyl-triafulvenen

Mit 200 liegt erstmals ein Vinyltriafulven vor.

HMO-Berechnungen an den Modellverbindungen 201 und 202 gestatten eine Voraussage über die Lage und Intensität des längstwelligen Elektronenübergangs in Triäfulvenen und in Vinyl-triafulvenen.

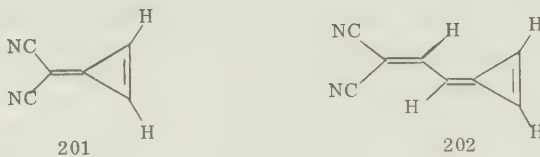


Abb. 11 zeigt einige HMO-Molekülorbitale des Dicyan-triafulvens (201) und des Dicyan-vinyltriafulvens (202).

Die längstwellige (energieärmste) Bande im UV-Spektrum entspricht einem Elektronenübergang vom HOMO in das LUMO. Wie aus Abb. 11 ersichtlich ist, besitzt im Triäfulven das HOMO B_1 -, das LUMO dagegen A_2 -Symmetrie. Der Übergang hat daher seine Polarisationsrichtung entlang der y-Achse, d.h. quer zur Längsachse des Moleküls (Lit. 99) (vgl. Abb. 11, S. 73). Man wird deshalb eine relativ geringe Intensität der Absorptionsbande erwarten.

Anders liegen die Verhältnisse bei 202. Das HOMO und das LUMO gehören hier der gleichen Symmetrieklasse (B_1) an; damit ist eine hohe Intensität wegen der Polarisierung in x-Richtung vorauszusagen. Wegen der verlängerten Konjugation (gegenüber 201) ist in 202 eine Verkleinerung des Energieunterschieds zwischen HOMO und LUMO gegeben: Damit verbunden ist eine bathochrome Verschiebung beim Übergang von 201 zu 202.

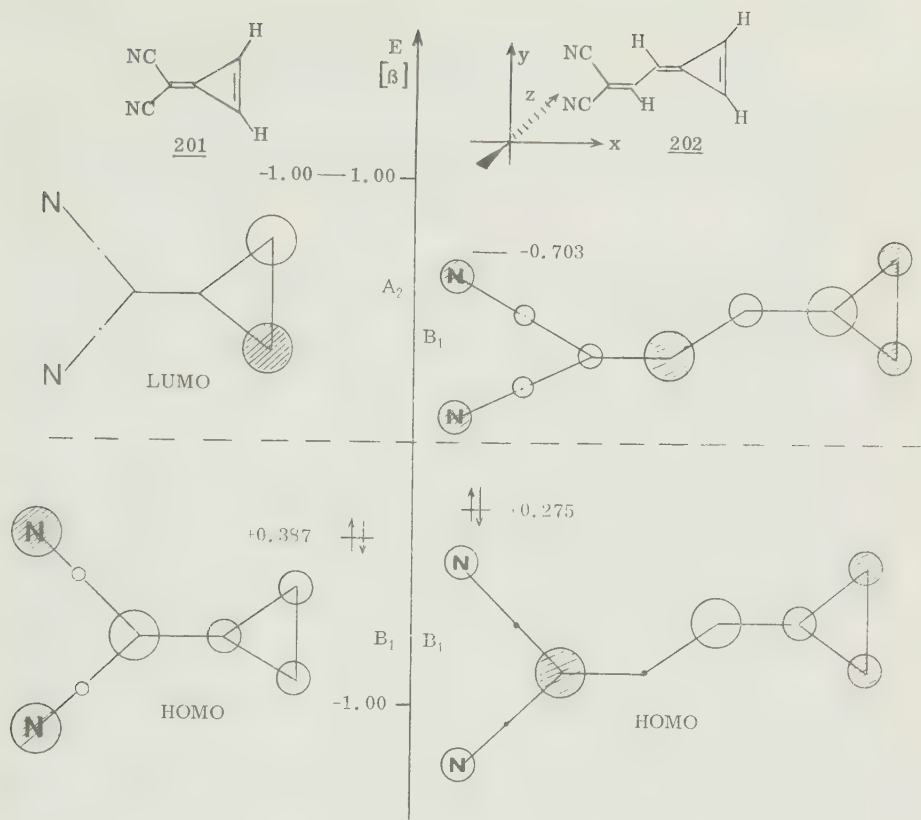


Abb. 11 HMO-Grenzorbitale von 201 und 202

Die Elektronenspektren von 184 und 200 (siehe Abb. 12) bestätigen diese Vorhersagen.

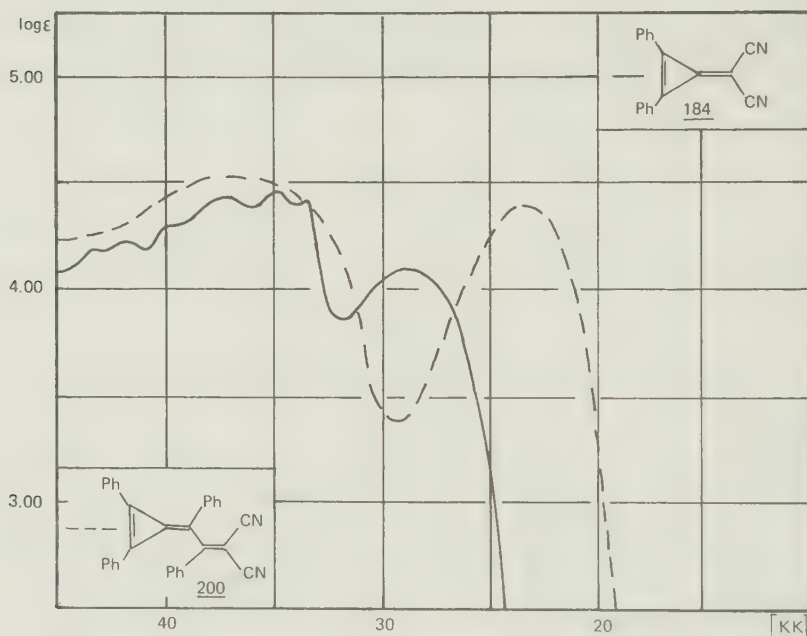


Abb. 12 Elektronenspektren von 184 und 200 (in Acetonitril)

Wie aus der Elektronendichteverteilung im LUMO von 201 hervorgeht, sollte der Angriff eines Nucleophils in einer kinetisch kontrollierten Reaktion bevorzugt an der Ringdoppelbindung des Triafulvens erfolgen (eine experimentelle Bestätigung stellt z.B. die in Kap. IV. beschriebene Umsetzung dar).

Im Vinyltriafulven jedoch sollte bei solchen "orbital-kontrollierten Reaktionen" das Nucleophil primär am Kohlenstoff neben der $C(CN)_2$ -Gruppe angreifen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Voraussage steht noch aus: Elektronenreiche, ungesättigte Verbindungen (z.B. Inamine oder Ketenacetale) führten in rascher Reaktion zu einer Vielzahl farbiger Produkte (Dünnschichtchromatogramm), wobei jedoch keine Isolierung einer Reinsubstanz gelang.

2. Umsetzung von Bis-(4-methoxyphenyl)-cyclopropenon (203)
mit 1-Benzyl-1-phenyl-2,2-dicyan-äthylen (199)

Analog DPCP läßt sich auch 203 mit 199 in Acetanhydrid kondensieren. Die gelborangen Nadeln von 204 (physikalische Daten siehe Tabelle 30) fallen in 14% Ausbeute an.

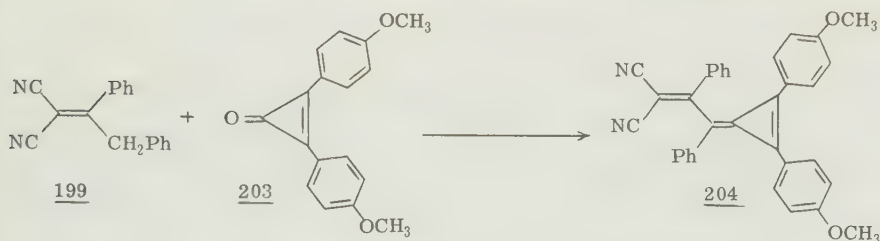


Tabelle 30 Physikalische Eigenschaften von 200 und 204

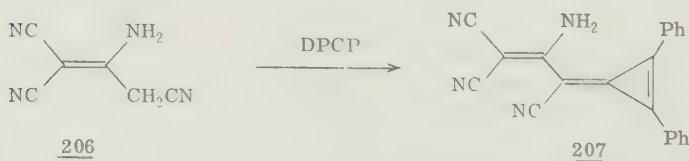
Verb.	UV $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ)		IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]
	Benzol	Acetonitril		
<u>200</u>	445 (18400) 288 (33350)	437 (23700) 273 (33250)	2200, 1810, 1597, 1573, 1505, 1398	2.3-2.9 (m)
<u>204</u>	465 (21800) 305 (56300)	449 (27800) 301 (48300)	2205, 1818, 1599, 1515, 1259, 1070	2.3-3.2 (18H; m) 6.10 + 6.13 (6H; s)

Wie zu erwarten war, hat die Einführung der beiden Auxochrome in 4-Stellung der Phenylreste beim Übergang von 200 zu 204 eine bathochrome Verschiebung und eine Intensitätszunahme der längstwelligen Bande im UV-Spektrum zur Folge. Der bei 200 und 204 auftretende negative Solvatochromie-Effekt wird nach der Theorie von Förster (Lit. 100) und Lippert (Lit. 101) durch einen relativ polaren Grundzustand und einen unpolaren angeregten Zustand hervorgerufen, d.h. durch eine hohe Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 205b am Grundzustand.



3. Umsetzung von DPCP mit 2-Amino-1-cyan-glutaconsäurenitril (206)

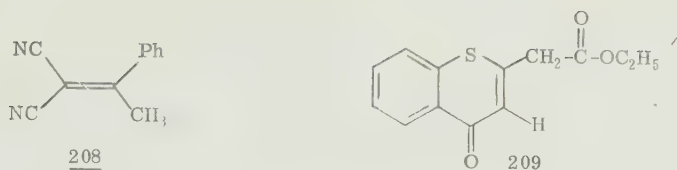
Ebenso wie das Anion von 199 vermag das Anion von 206 mit DPCP eine Kondensationsreaktion einzugehen: Man erhält in 40 % Ausbeute sehr schwer lösliche Kristalle. Das PMR-Spektrum des Produkts konnte nur in Schwefelsäure aufgenommen werden und zeigt nur Signale aromatischer Protonen. Neben der Elementaranalyse und dem Massenspektrum sind hauptsächlich die IR-Daten für die Konstitutionsklärung maßgebend: Die NH-Streckschwingungsbanden bei 3320 und 3220 cm^{-1} , die sehr intensiven Nitrilbanden bei 2210 und 2190 und die Dreiringbanden bei 1840 bzw. 1645 cm^{-1} stehen mit dem Strukturvorschlag 207 in Einklang.



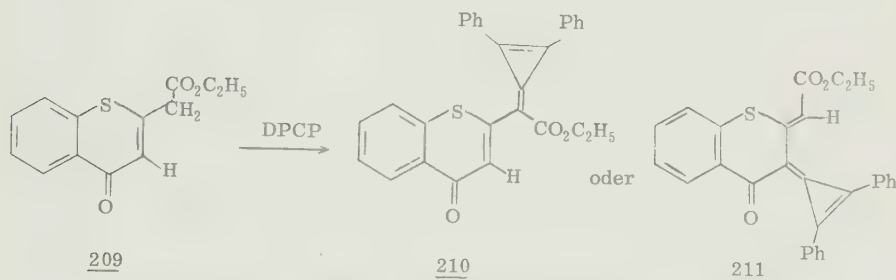
Bemerkenswert ist, daß bei der Umsetzung von DPCP mit 206 nicht die Aminogruppe von 206, sondern die acide CH₂-Gruppe reagiert.

4. Umsetzung von DPCP mit Thiochromon-essigsäure-(2)-äthylester (209)

Orientierende Versuche hatten gezeigt, daß die Acidität von Dicyanvinyl-methylenverbindungen in Acetanhydrid erst dann genügend groß ist, wenn an der CH₃-Gruppe noch ein weiterer elektronenabziehender Substituent wie z.B. die Phenylgruppe sitzt. So konnte mit Verbindung 208 keine Reaktion erzielt werden.



209 enthält in 1- und 3-Stellung zur CH_2 -Gruppe einen Acceptorrest. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen erhält man bei der Umsetzung von DPCP mit 209 ein 1:1-Kondensat. Wegen des ambivalenten Charakters des Anions von 209 kommen für das Produkt die Strukturen 210 und 211 in Betracht.



Die spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 31) sprechen, besonders im Vergleich mit denen von 209 für Struktur 210.

Die Elektronenspektren von 210 bilden einen auffallenden Gegensatz zu denen von 200. Die starke hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande von 210 ist erstaunlich: Die Lage dieser Bande entspricht ungefähr derjenigen des Triäfulvens 184 (vgl. Abb. 12), während der zugehörige Extinktionskoeffizient durchaus mit dem beim Vinyltriäfulven 200 gefundenen vergleichbar ist.

Tabelle 31 Physikalische Daten von 210; Daten der Vergleichsverbindung 209

Verb.	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV λ _{max} [nm] (ε)
<u>210</u>	1830, 1665, 1605, 1585, 1495, 1470, 1440, 1290	1.3-1.7 (3H;m) 2.2-2.7 (11H;m) 3.05 (1H;s) 5.65 (2H;q, J=7Hz) 8.65 (2H;t, J=7Hz)	C ₆ H ₆ : 339 (23800), 289 (23600)
			CH ₃ CN: 340 (24100), 289 (26500) 249 (37700)
			H ₂ SO ₄ : 382 (6700), 319 (39600) 263 (46600)
<u>209</u>	1725, 1620, 1610, 1593, 1330, 1195, 1098	1.4-1.65 (1H;m) 2.3-2.7 (3H;m) 3.05 (1H;s) 5.75 (2H;1, J=7Hz) 6.32 (2H;s) 8.72 (3H;t, J=7Hz)	CH ₃ CN: 340 (8800), 288 (3100) 248 (20800)
			H ₂ SO ₄ : 379 (3900), 327 (5000) 263 (3800)

5. Umsetzung von DPCP mit 2,2-Dibenzyl-1,1-dicyan-äthylen (212)

Das Olefin 212 besitzt zwei CH-acide Zentren. Bei einer 2:1-Kondensation von DPCP mit 212 wäre als Produkt ein gekreuzt konjugiertes Trien zu erwarten.

Die Umsetzung von 2 Moläquivalenten DPCP mit 1 Moläquivalent 212 erbringt in Gegenwart von Brotrifluorid gelbe Kristalle mit einem (massenspektrometrisch gefundenen) Molekulargewicht von 446. Die physikalischen Daten dieses 1:1-Kondensats (213) sind in Tabelle 32 aufgeführt.

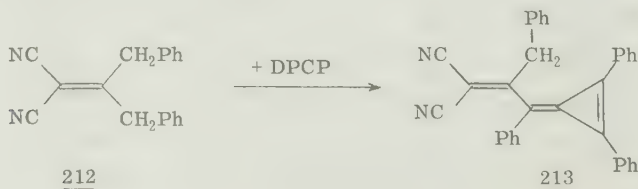
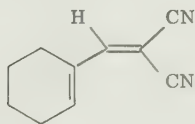


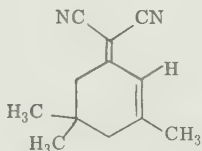
Tabelle 32 Physikalische Daten von 213

Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]	UV λ _{max} [nm] (ε)	
			CH ₃ CN	H ₂ SO ₄
210-211	2210, 1815, 1598, 1530,	2.3-2.95 (20H;m) 5.89 (2H;s)	422 (20500)	348 (3500)
			265 (31550)	316 (36650)
				301 (37200)
				245 (68000)

Zu erwähnen bleibt noch, daß Versuche, durch Kondensation von DPCP mit 214 oder 215 die Kohlenstoffkette um eine zusätzliche Doppelbindung zu verlängern, gescheitert sind (vgl. Kap. V.4).



214



215

VI. Elektronenspektren von "push-pull"-substituierten Trienen

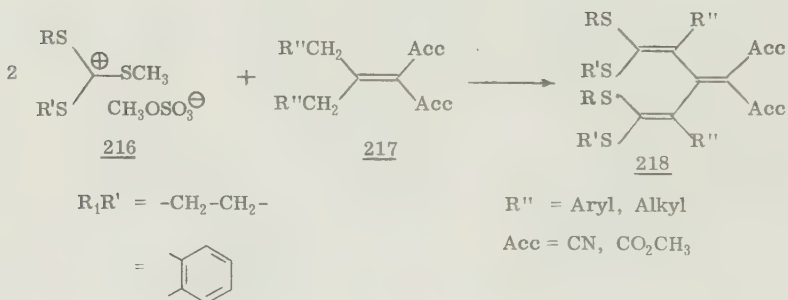
Das Olefin 212 eignet sich, wie gesagt, im Prinzip als Vorstufe zur Darstellung gekreuzt konjugierter Triene. Eine doppelte Kondensation von DPCP mit 212 konnte bisher noch nicht erzielt werden. Erfolgreich verliefen dagegen die Umsetzungen von 212 mit den Trismercaptopcarbenium-Salzen 216. Die resultierenden Produkte stellen ein Bindeglied zwischen den "push-pull"-substituierten Äthylenen und den Chinodimethanen dar. Darüber hinaus besitzen Substanzen mit einem Schwefelatom in Konjugation zu einer Doppelbindung theoretisches Interesse unter dem Aspekt, ob die d-Orbitale an der Konjugation beteiligt sind.

Das folgende Kapitel bringt die Darstellung einiger Triene und den Vergleich ihrer Elektronenspektren mit HMO-Modellberechnungen.

Kondensationen von Trismercaptopcarbenium-Salzen mit CH-aciden Verbindungen sind von R. Gompper und E. Kutter untersucht worden (Lit. 102). Die Ausweitung des An-

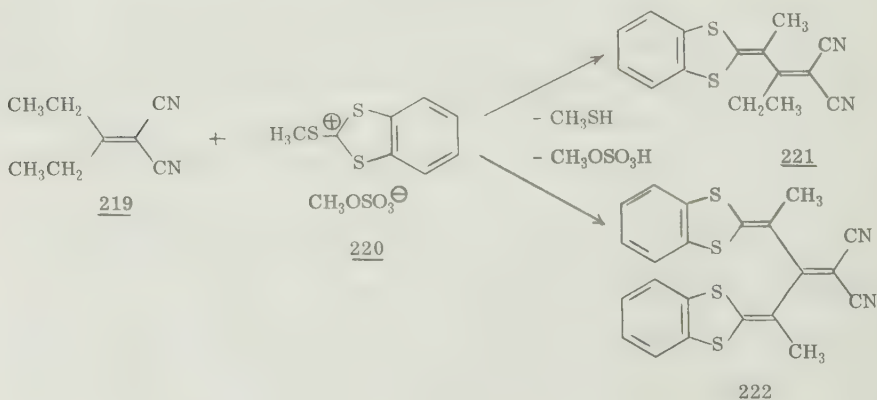
wendungsbereiches dieses Verfahrens auf Allyl- und Benzylanionen wurde von H.U. Wagner beschrieben (Lit. 103).

Die nachstehenden Umsetzungen wurden im allgemeinen so durchgeführt, daß man das frisch dargestellte Trismercaptopcarbenium-methosulfat 216 (erhalten durch Erhitzen der entsprechenden Trithiocarbonate mit Dimethylsulfat) mit den Lösungen der Verbindungen 217 in Acetanhydrid/Pyridin rasch erhitzte. Der Reaktionsablauf kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



1.1 Reaktion von 2,2-Diäthyl-1,1-dicyan-äthylen (219)
mit 2-Methylmercapto-benzo-1,3-dithiolium-methosulfat (220)

Beim Erhitzen von einem Äquivalent 219 mit zwei Äquivalenten 220 erhält man ein Gemisch aus gelben Plättchen und grün glänzenden Kuben.



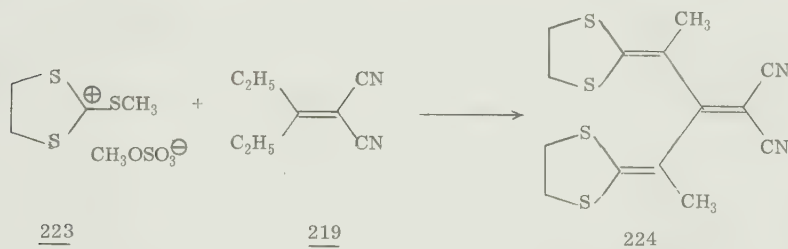
Durch mehrmaliges Waschen des Produktgemisches mit Benzol kann aus der benzolischen Lösung mittels Säulenchromatographie das gelbe Produkt 221 rein isoliert werden.

Die Elementaranalyse und die physikalischen Eigenschaften von 221 (siehe Tabelle 33) weisen es als 1:1-Kondensat (Abspaltung von Methylmercaptan und Methylschwefelsäure) aus.

Die roten Kristalle mit grünem Oberflächenglanz (222) stellen das Hauptprodukt der obigen Reaktion dar. Nach Elementaranalyse und den physikalischen Daten (siehe Tabelle 33) kommt den roten Kristallen die Struktur 222 zu.

1.2 Reaktion von 219 mit 2-Methylmercapto-1,3-dithiolanium-methosulfat (223)

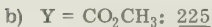
Die Umsetzung von 219 mit 223 verläuft in der gleichen Weise wie die von 219 mit 220; ein 1:1-Kondensationsprodukt konnte in diesem Fall allerdings nicht aufgefunden werden.



Die Elementaranalyse und die physikalischen Daten der erhaltenen orangen Kristalle (siehe Tabelle 34) weisen auf Struktur 224 hin.

2. Reaktionen von 220 und 223 mit den 1,1-Dibenzyl-äthylenen 212 und 225

Die bei der Umsetzung von 220 und 223 mit 212 bzw. 225 erhaltenen orangen bis roten Kristalle besitzen auf Grund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (siehe Tabellen 33 und 34) die Strukturen 226 bis 228.



230 und 231 lassen sich durch Kondensation von 229 mit 220 oder 223 bequem synthetisieren. Die Strukturzuordnung erfolgte über die Elementaranalysen und die spektralen Daten (siehe Tabellen 33 und 34).

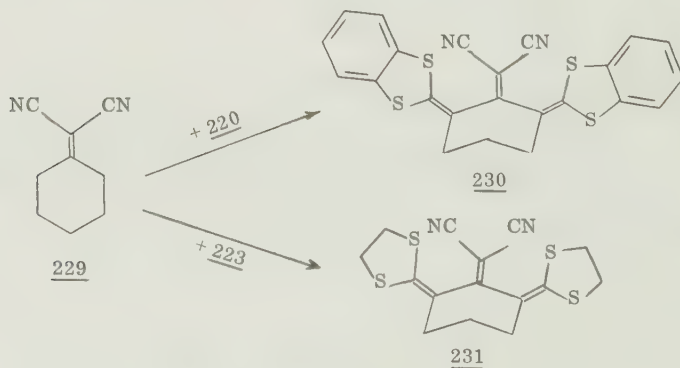


Tabelle 33 Physikalische Daten der Kondensationsprodukte 221, 222, 226 und 230

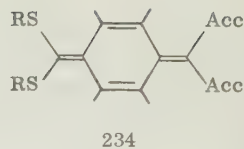
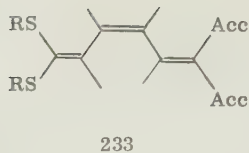
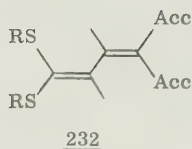
Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]
<u>221</u>	124-126	2220, 1570, 1520	2.65-2.90 (8H;m) 7.0 -7.35 (4H;q, J=7.5Hz) 8.0 (3H;s), 8.65-9.0 (3H;t, J=7.5Hz)
<u>222</u>	180-181	2195, 1560	2.5-2.9 (8H;m), 7.78 (6H;s)
<u>226</u>	237-238	2200, 1510	2.3-2.9 (m)
<u>230</u>	259-260	2210, 1570	zu schwer löslich

Tabelle 34 Physikalische Daten der Kondensationsprodukte 224, 227, 228 und 231

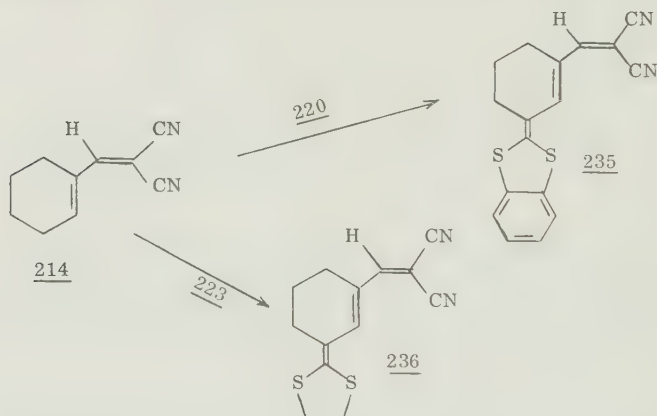
Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]
<u>224</u>	208-213	2210, 1510, 1495,	6.53 (8H;s), 7.82 (6H;s)
<u>227</u>	228-230	2210, 1528	(d ₆ -DMSO) 2.61 (10H), 6.5 (3H;s)
<u>228</u>	208-209	2200, 1724, 1515	2.7 -2.8 (10H), 6.30 (3H;s) 6.55-6.75 (8H;m)
<u>231</u>	246	2210-1510	6.52 (8H;s), 7.25-7.65 (4H;m) 8.0-8.5 (2H;m)

4. Umsetzungen von 223 mit 1-Tetrahydrobenzyliden-malodinitril (214)
und mit 3-Dicyanmethylen-1,5,5-trimethylcyclohexen (215);
Reaktion von 220 mit 214

Zu Vergleichszwecken waren auch Vertreter aus der Reihe der "push-pull"-Triene (233) erwünscht. Sie repräsentieren ein topologisches Bindeglied zwischen den Butadienen 232 und den Chinodimethanen 234.



Durch Kondensation der CH-aciden Verbindung 214 mit 220 oder 223 lassen sich die Produkte 235 und 236 leicht gewinnen. Die Strukturzuordnung wird durch die physikalischen Daten (siehe Tabelle 35) gestützt.



Auf analoge Weise wie 236 konnte aus 215 und 220 auch das Trien 237 synthetisiert werden. Wie aus den PMR-Daten (vgl. Tabelle 35) ersichtlich ist, wird bei der Kondensation die Methylgruppe in Stellung 1 von 215 angegriffen, womit dem Trien die angegebene Struktur 237 zukommt.

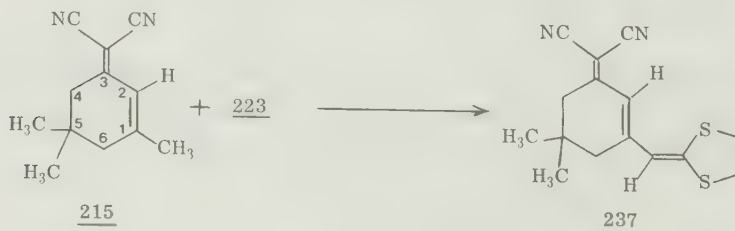


Tabelle 35 Physikalische Daten der Triene 235-237

Verb.	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	PMR (CDCl ₃) τ [ppm]
<u>235</u>	235 (Zers.)	2205, 1520,	zu schwer löslich
<u>236</u>	220-221	2210, 2200 1534	3.0 (1 H; s), 6.46 (4 H; s) 7.1-8.3 (6 H; m)
<u>237</u>	164-166	2203, 1538, 1490	3.2 (1 H; m), 3.61 (1 H; m), 6.46 (4 H; m), 7.46 (2 H; s) 7.53 (2 H; m), 8.95 (6 H; s)

5. HMO-Modellberechnungen zu den Elektronenspektren von mercapto-
substituierten Olefinen

Ein einfach gebundenes Schwefel-Atom kann innerhalb der HMO-Theorie auf verschiedene Weise behandelt werden:

1. Im Modell von Zahradnik (Lit. 104) und Mayer (Lit. 105) wird nur ein p-Orbital pro Schwefelatom berücksichtigt; der Schwefel wird wie jedes andere Heteroatom behandelt.
2. Longuet-Higgins (Lit. 106) beschreibt den Schwefel als eine etwas gestörte olefinische Doppelbindung, wobei aus dem 3p- und den 3d-Orbitalen des Schwefels Hybridorbitale gebildet werden. Zwei dieser Hybridorbitale werden als neue p-Atomorbitale dargestellt (Parameter siehe Tabelle 36).
3. H.U. Wagner und R. Goetze fanden eine bessere Übereinstimmung der experimentellen Daten einer Reihe schwefelhaltiger Verbindungen mit den berechneten HMO-Übergangsenergien in ihrem "d-Modell" (Lit. 107). In diesem Modell werden die Wechselwirkungen der drei zur Molekülebene antisymmetrischen Schwefelorbitale (p_z , d_{xz} , d_{yz}) mit dem π -System in die Rechnung einbezogen (Parameter siehe Tabelle 36).

Tabelle 36 HMO-Parameter für die Heteroatome

	$N_{C \equiv N}$	- S -			
		Modell Z	Modell LH	Modell d	
		X	X=X	$3p_z$	$3d_{xz}, 3d_{yz}$
h_X ¹⁾	0.5	1.0	0.0	0.7	0.7
h_{CX} ²⁾	1.4	0.7	0.8	0.5	∓ 0.5 ³⁾
h_{XX} ²⁾	-	-	1.0	-	-

1) $\alpha_X = \alpha_O + h_X \beta_O$; 2) $\beta_{CX} = k_{CX} \beta_O$;

3) das Vorzeichen ergibt sich aus der Molekülgeometrie

In sterisch ungehinderten Molekülen sollte die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Orbital (Δ_{HO}^{LU}) mit der Lage der längstwelligsten Bande im UV-Spektrum korrelierbar sein.

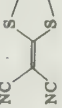
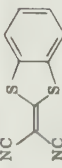
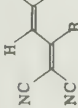
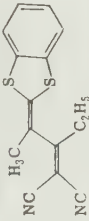
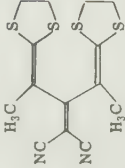
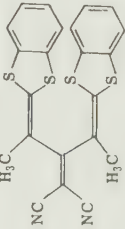
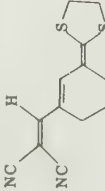
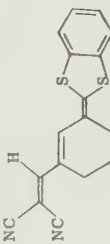
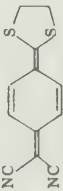
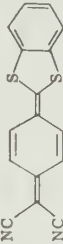
Tabelle 37 bringt die längstwelligsten UV-Maxima von schwefelhaltigen Doppelbindungssystemen, dazu die nach den verschiedenen Modellen berechneten Übergangsenergien in β .

Die Schwächen des Z-Modells offenbaren sich in krasser Weise besonders beim Vergleich der Triene 242 mit den Chinodimethanen 244: Die große bathochrome Verschiebung von etwa 4500 cm^{-1} beim Übergang von 242 nach 244 wird vom Z-Modell überhaupt nicht erfaßt. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefern das LH- und das d-Modell (vgl. Tabelle 37).

In einer mathematischen Auswertung des Datenmaterials läßt sich die Übereinstimmung von Experiment und Modell-Berechnung durch den sog. Korrelationskoeffizienten R angeben (Lit. 16); der Wert für R kann zwischen 0 und 1 variieren, wobei $R = 1$ vollständige Korrelation der einander zugeordneten Größen bedeutet.

Die in Tabelle 37 aufgeführten experimentellen und die nach den drei HMO-Modellen berechneten Übergangsenergien sind in Abb. 13 graphisch aufgetragen; die dazu errechneten Korrelationskoeffizienten und Korrelationsgleichungen gibt Tabelle 38 wieder.

Tabelle 37 Längstwellige UV-Maxima von mercapto-substituierten Olefinen und HMO-Übergangsenergien nach verschiedenen Modellen ¹⁾

Nr.	Verbindung	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] (C ₆ H ₆)	Δ LU HO [β; Modell]			Nr.	Verbindung	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] (C ₆ H ₆)	Δ LU HO [β; Modell]		
			Z	LH	d				Z	LH	d
<u>240a</u>		31300 ⁺	1.277	0.881	0.619	<u>240b</u>		27100 ⁺	1.141	0.802	0.536
<u>241a</u>		26300 ⁺	0.897	0.683	0.512	<u>241b</u>		22900	0.833	0.636	0.450
<u>242a</u>		23900	0.882	0.571	0.412	<u>242b</u>		21300	0.842	0.563	0.366
<u>243a</u>		22200	0.695	0.560	0.441	<u>243b</u>		20200	0.656	0.528	0.398
<u>244a</u>		16800 ⁺	0.695	0.397	0.282	<u>244b</u>		15610 ⁺	0.668	0.429	0.257

¹⁾ Ein Teil der Daten (mit ⁺ bezeichnet) stammt aus den Literaturstellen 103 und 107.

²⁾ Gemessen wurde die Substanz R = C₆H₅; der in der Tabelle aufgeführte Wert ist korrigiert, wobei anhand von Vergleichswerten der Einfluß der Phenylgruppe abgeschätzt wurde.

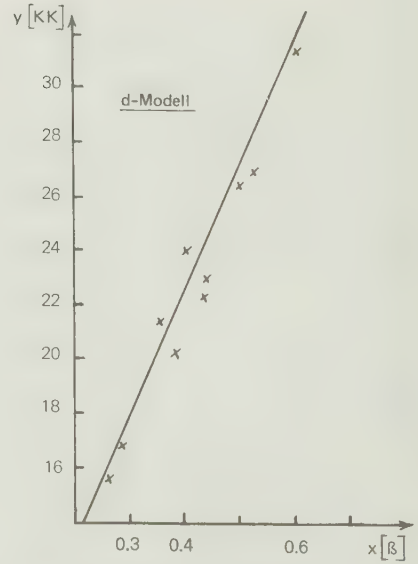
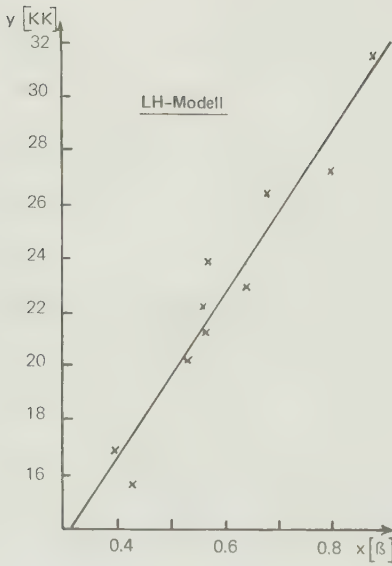
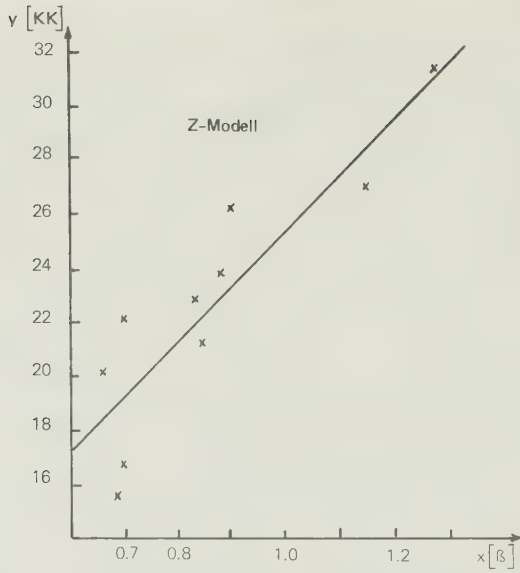


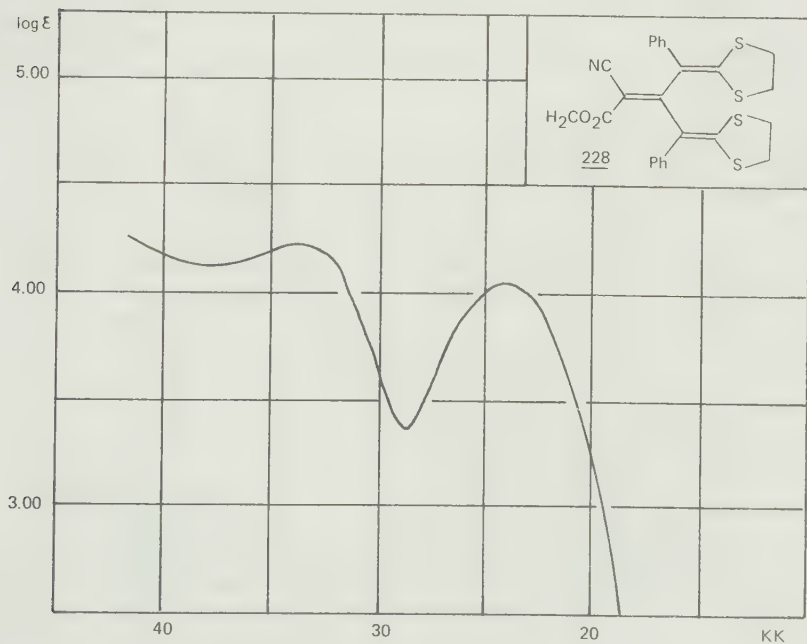
Abb. 13 Graphische Darstellung der in Tabelle 37 aufgeführten Daten

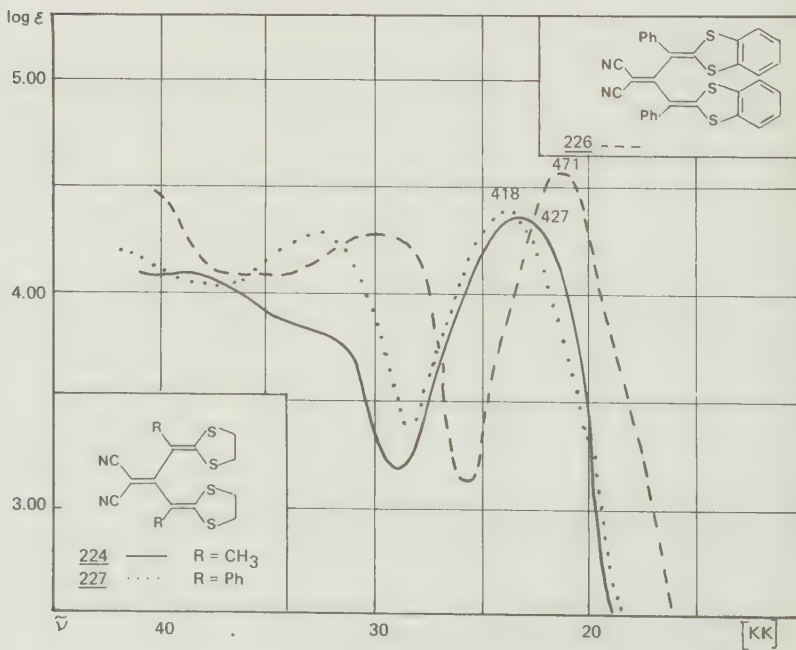
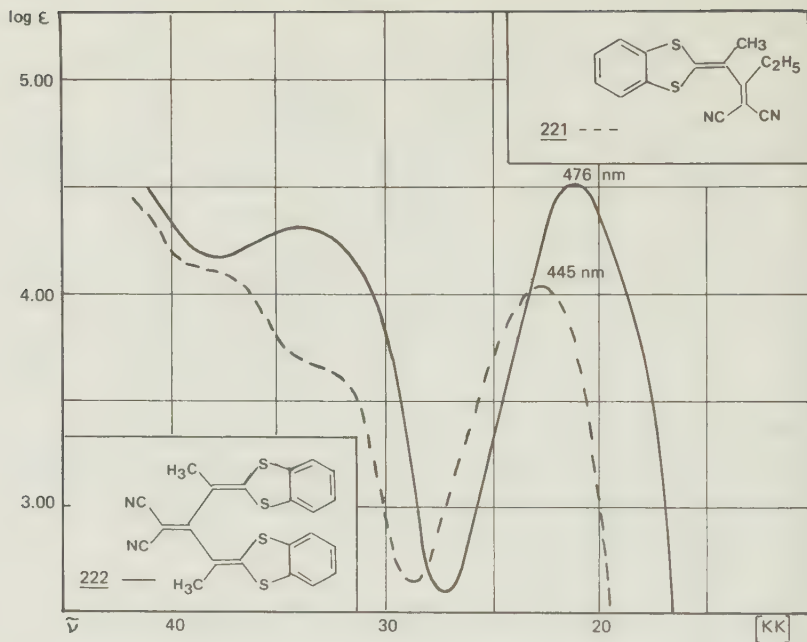
Tabelle 38 Korrelationskoeffizienten und Korrelationsgleichungen
der in Tabelle 37 aufgeführten Daten

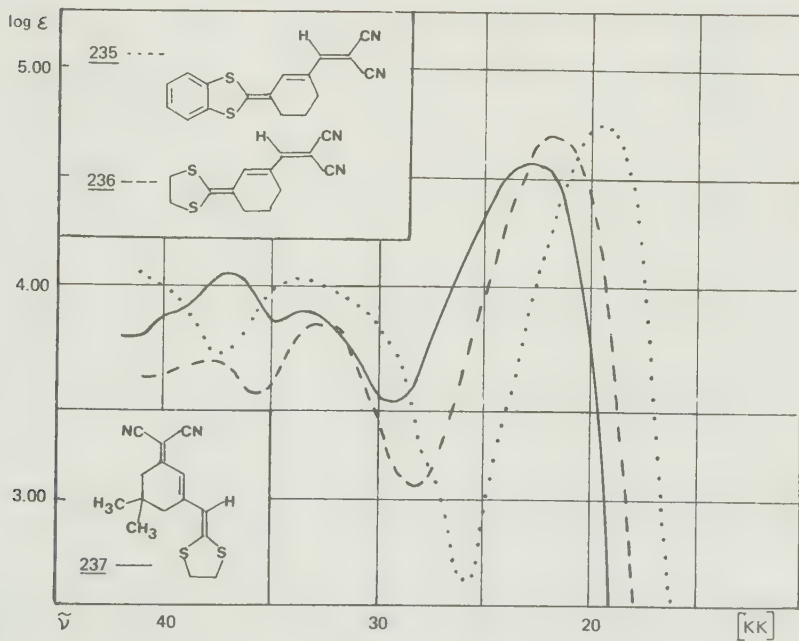
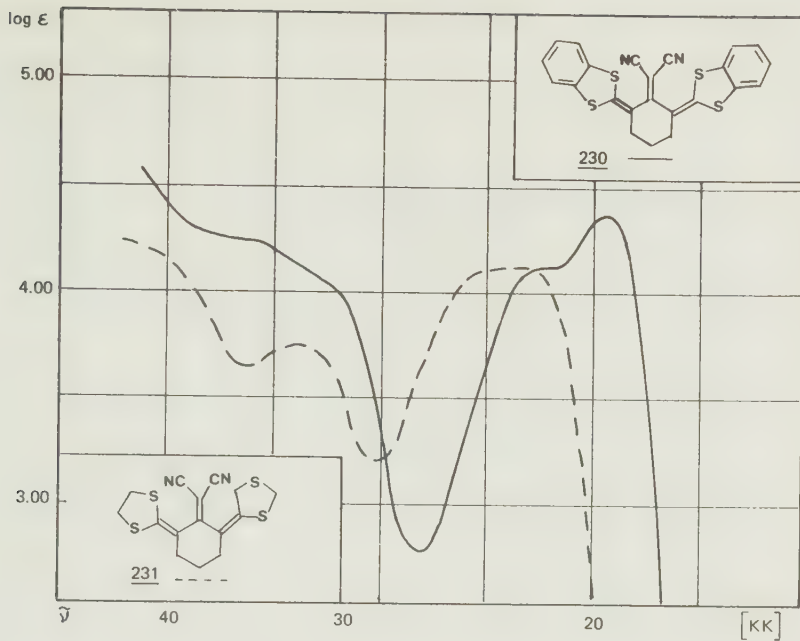
Modell	R	Korrelation		$y \text{ [KK]} = 100a + bx$
		a	b	
Z	0.889	51.59	20390	$y = 5159 + 20390x$
LH	0.971	44.4	30190	$y = 4440 + 30190x$
d	0.984	49.3	41680	$y = 4930 + 41680x$

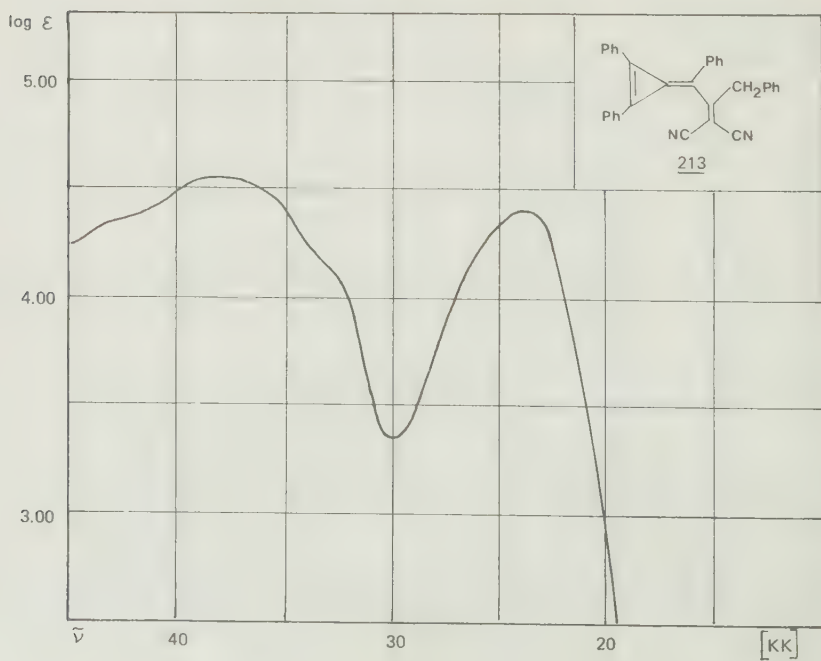
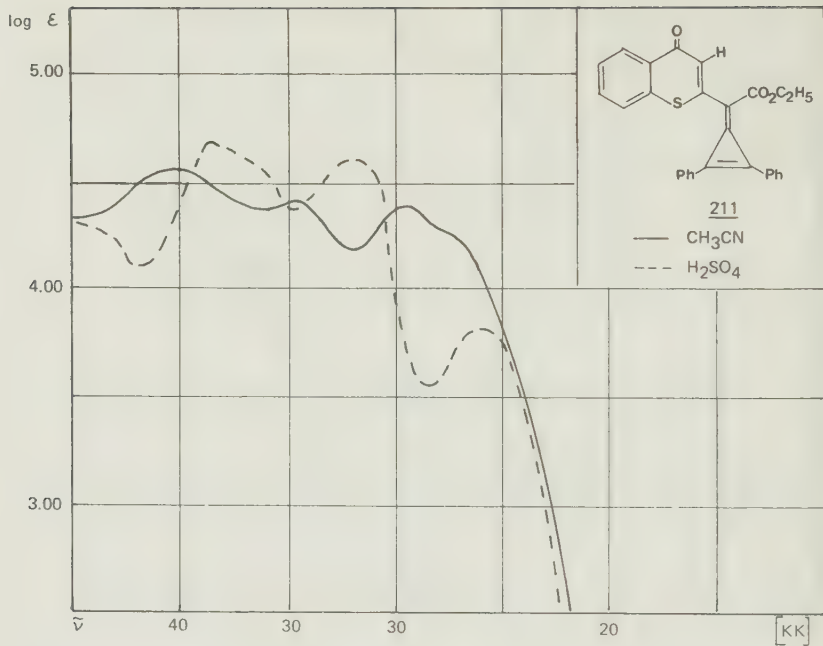
Wie aus Tabelle 38 und Abb. 13 ersichtlich, eignen sich die zwei HMO-Modelle, die eine Wechselwirkung der d-Orbitale des Schwefels mit dem π -System berücksichtigen, im Fall von mercapto-substituierten Olefinen besser zur Beschreibung des längstwelligen Elektronenüberganges.

6. Abbildungen der Elektronenspektren (in Chloroform)









C. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian)

IR-Spektralphotometer Modell 125, (Hersteller Perkin-Elmer, Überlingen)

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer Modell RPY 20 C (Hersteller C. Zeiß)

Massenspektrometer MS 902 der Firma AEI

Die IR-Spektren wurden alle in KBr aufgenommen.

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Firma E. Merck eingesetzt.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften (Lit. 108).

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Versuchsbeschreibungen

1. 4,5-Dioxo-2,3-diphenyl-2-pyrrolin (19)

410 mg (2.0 mMol) DPCP in 10 ml Acetonitril ergaben auf Zusatz von 230 mg (2.0 mMol) Tetramethylguanidin in 3 ml Acetonitril bei Raumtemperatur eine tiefblaue Lösung. Nach 30 Minuten wurde mit 10 ml 0.05 n Salzsäure versetzt, wobei ein Farbumschlag nach rot erfolgte. Nach 5minütigem Schütteln wurde mit 30 ml Wasser verdünnt und dann dreimal mit Benzol extrahiert. Nach Abdestillation des Benzols hinterblieb ein roter Festkörper, der aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 110 mg (22%); rote Nadeln mit Schmp. 191-192°C. (Lit. 62: Schmp. 190-191°C)

$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.1)	Ber.	C 77.08	H 4.45	N 5.62
(M^+ : 249)	Gef.	C 76.96	H 4.59	N 5.50

2. 2,3-Diphenyl-1 H-pyrrolo-(2,2-b)-chinoxalin (20)

175 mg (0.7 mMol) DPCP und 80 mg (0.7 mMol) o-Phenylendiamin wurden in 20 ml Eisessig/Äthanol (1:1) 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 40 mg (18%) gelbe Nadeln mit Schmp. 246-247°C (Lit. 62: Schmp. 240-241°C)

$C_{22}H_{15}N_3$ (321.14)	Ber.	C 88.21	H 4.71	N 13.09
(M^+ : 321)	Gef.	C 82.18	H 4.79	N 13.18

3. 5-Dimethylamino-2,3-diphenyl-4-oxo-pyrrolium-perchlorat (23)

720 mg (3.5 mMol) DPCP und 1200 mg (10.5 mMol) Tetramethylguanidin wurden in 10 ml Aceton 25 Minuten bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Unter vorsichtigem Ansäuern mit 5 ml 70proz. Perchlorsäure (Kühlung) erfolgte ein Farbwechsel von blau nach rot. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden weitere 5 ml Perchlorsäure und 10 ml Wasser zugesetzt und zweimal mit Benzol gewaschen. Die Wasserphase wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abziehen des Methylenchlorids hinterblieben rotbraune Kristalle, die in Äthanol (Zusatz von 2 Tropfen Perchlorsäure) aufgeschlämmt und abgesaugt wurden.

Ausbeute: 435 mg (33%); rotbraune Plättchen mit Schmp.: 225-226°C

$C_{18}H_{17}N_2O_5Cl$ (376.6)	Ber.	C 57.35	H 4.55	N 7.44
	Gef.	C 57.25	H 4.67	N 7.05

4. 5-Dimethylamino-2,3-diphenyl-(3H)-pyrrolon-3 (22)

380 mg (1.0 mMol) 23 wurden in 50 ml Benzol suspendiert und mit 20 ml 2proz. wäßriger Triäthylamin-Lösung behandelt. Nach zweimaligem Waschen der Benzolphase wurde diese abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende Rückstand ließ sich nicht weiter reinigen.

Ausbeute: 260 mg (94%); schwarzblaues Pulver mit Schmp. 156-157°C

$C_{18}H_{16}N_2O$ (276.1)	Ber.	C 78.23	H 5.84	N 10.15
(M^+ : 276)	Gef.	C 78.82	H 5.88	N 9.69

(Gesamtausbeute bezogen auf DPCP: 31%)

5. Hydrolyse von 23

40 mg (0.106 mMol) 23 wurden in 5 ml 2n Salzsäure und 5 ml Methanol kurz zum Sieden erhitzt. Man erhielt nach Aufnehmen in Benzol, Waschen und Entfernen des organischen Lösungsmittels 20 mg (75%) 19 mit Schmp. 191-192°C.

6. 4,5-Dioxo-2,3-bis-(4-tert.butyl-phenyl)-2-pyrrolin (28)

480 mg (1.52 mMol) Bis-(4-tert.butyl-phenyl)-cyclopropenon wurden mit 520 mg (4.52 mMol) Tetramethylguanidin in 20 ml Methylenchlorid 30 Minuten auf Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit 10 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt. Die wäßrige Phase wurde abgenommen, mit 30 ml Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Entfernen des organischen Lösungsmittels wurde der Rückstand in 10 ml Äthanol mit 5 ml 2n Salzsäure 10 Minuten erhitzt, anschließend mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurde über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Essigester (3:1) aufgetrennt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 190 mg (35%); rotbraune Nadeln mit Schmp. 253-255°C

$C_{24}H_{27}NO_2$ (361.5)	Ber.	C 79.74	H 7.53	N 3.87
	Gef.	C 79.57	H 7.50	N 4.18

7. 5,5-Dimethylamino-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin-4-on (43)

410 mg (2.0 mMol) DPCP wurden in 15 ml wasserfreiem Benzol unter einer Stickstoff-atmosphäre mit 260 mg (2.02 mMol) Pentamethylguanidin in 5 ml Benzol versetzt, wobei sofort eine Gelbfärbung eintrat. Nach 16 Stunden wurde zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der ölige gelbe Rückstand wurde im PMR-Spektrum als 43 identifiziert.

8. 4,5-Dioxo-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin (44)

Das im Versuch 7. erhaltene gelbe Öl wurde in 20 ml Benzol aufgenommen und mit 20 ml 0.05 n Salzsäure längere Zeit geschüttelt (Farbumschlag nach rot). Mehrfache Extraktion der wäßrigen Phase mit Benzol, Waschen der vereinten organischen Phasen und Abziehen des Lösungsmittels brachten 370 mg (70%) Rohprodukt, das aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 230 mg (44%); weinrote Nadeln mit Schmp. 194-195°C

$C_{17}H_{13}NO_2$ (263.1)	Ber.	C 77.54	H 4.98	N 5.32
(M^+ : 263)	Gef.	C 77.70	H 4.88	N 5.41

9. 1-Methyl-2,3-diphenyl-1H-pyrrolo-(2,3-b)-chinoxalin (45)

130 mg (0.5 mMol) 44 wurden mit 55 mg (0.5 mMol) o-Phenylendiamin wie unter Versuch 2 beschrieben, behandelt. Eine Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Benzol) und Umkristallisation aus Äthanol.

Ausbeute: 90 mg (54%); gelbe Nadeln mit Schmp. 224-225°C

$C_{23}H_{17}N_3$ (335.2)	Ber.	C 82.35	H 5.11	N 12.54
(M^+ : 335)	Gef.	C 82.03	H 5.14	N 12.67

10. 1-Methyl-2,3-diphenyl-5-dicyanmethylen-2-pyrrolin-4-on (48)

Ein Ansatz analog Versuch 7 (2.0 mMol DPCP), jedoch in 10 ml Aceton als Lösungsmittel, wurde nach 16 Stunden mit 150 mg (2.28 mMol) Malodinitril versetzt, 5 Minuten zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben mit Äthanol erhielt man 530 mg eines gelben Pulvers (49), das abfiltriert, in 10 ml Äthanol suspendiert und mit 20 ml 2 n Salzsäure erhitzt wurde. Es wurde mit

Methylenchlorid extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 170 mg (27%); violettblaue Nadeln mit Schmp. 202-203°C

$C_{20}H_{13}N_3O$ (311.1)	Ber.	C 77.14	H 4.21	N 13.51
(M^+ : 311)	Gef.	C 76.86	H 4.20	N 13.61

11. 2,3-Diphenyl-5-dicyanmethylen-2-pyrrolin-4-on (54)

140 mg (0.5 mMol) 22 wurden in 20 ml Methylenchlorid mit 40 mg (0.6 mMol) Malodinitril 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Gemisch aus blaß beigen (53) und violetten Kristallen (54).

Dieses Gemisch wurde wieder in Methylenchlorid aufgenommen, mit 2 n Sodalösung geschüttelt, anschließend mit 2 n Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 105 mg (71%); violettblaue Nadeln mit Schmp. 236-238°C

$C_{19}H_{11}N_3O$ (297.1)	Ber.	C 76.74	H 3.73	N 14.14
(M^+ : 297)	Gef.	C 76.63	H 3.70	N 14.21

12. 1-Methyl-2,3-diphenyl-4-dicyanmethylen-2-pyrrolin-5-on (56)

260 mg (1.0 mMol) 44 wurden mit 150 mg (2.28 mMol) Malodinitril in Äthanol kurz zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 270 mg (87%); violettblaue Nadeln mit Schmp. 193-194°C

$C_{20}H_{13}N_3O$ (311.1)	Ber.	C 77.14	H 4.21	N 13.51
(M^+ : 311)	Gef.	C 76.92	H 4.24	N 13.31

13. 2,3-Diphenyl-4-dicyanmethylen-2-pyrrolin-5-on (57)

250 mg (1.0 mMol) 19 und 100 mg (1.5 mMol) Malodinitril wurden in 15 ml Methanol kurz zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit 15 ml Methylenchlorid versetzt und 65 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 250 mg (85%); metallisch glänzende violette Nadeln, die sich ab 270°C zersetzen.

$C_{19}H_{11}N_3O$ (297.1)	Ber.	C 76.74	H 3.73	N 14.14
(M^+ : 297)	Gef.	C 77.07	H 3.68	N 14.37
PMR ($CDCl_3$); τ [ppm] 2.4-2.9 (m)				

14. 4,5-Dioxo-1-methyl-2,3-bis(4-fluorphenyl)-2-pyrrolin (64)

360 mg (1.5 mMol) Bis-(4-fluorphenyl)-cyclopropenon wurden in 15 ml wasserfreiem Benzol unter einer Stickstoffatmosphäre mit 260 mg (2.0 mMol) Pentamethylguanidin versetzt. Nach 7 Stunden wurde mit 15 ml 0.05 n Salzsäure geschüttelt. Die wäßrige Phase wurde mit Benzol zweimal extrahiert, die vereinten organischen Phasen gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 220 mg (49%); rote Nadeln mit Schmp. 156-157°C

$C_{17}H_{11}NO_2F_2$ (299.1)	Ber.	C 68.24	H 3.71	N 4.69
(M^+ : 299)	Gef.	C 68.42	H 3.76	N 4.77

15. 4,5-Dioxo-1-methyl-2,3-bis(4-tert.butyl-phenyl)-2-pyrrolin (65)

Ein 1.6 mMol-Ansatz (510 mg Bis-4-tert.butylphenyl-cyclopropenon) mit 220 mg (1.85 mMol) Pentamethylguanidin lieferte nach 24 Stunden bei Raumtemperatur und einer analog in Versuch 14 beschriebenen Aufarbeitung 540 mg Rohprodukt. Dessen Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule (Benzol/Essigester = 1:1) und Umkristallisation aus Äthanol:

Ausbeute: 240 mg (40%); rote Nadeln mit Schmp. 193-194°C

$C_{25}H_{29}NO_2$ (375.24)	Ber.	C 79.95	H 7.79	N 3.73
(M^+ : 375)	Gef.	C 80.28	H 7.92	N 3.89

16. 4,5-Dioxo-1,2,3-triphenyl-2-pyrrolin (67)

410 mg (2.0 mMol) DPCP und 500 mg (2.62 mMol) 66 wurden in 15 ml Acetonitril 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde in Benzol aufgenommen und mit 10 ml 0.05 n Salzsäure gut geschüttelt. Nach Abziehen des Benzols wurde der verbleibende Rückstand über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid aufge-

trennt, das Lösungsmittel der erhaltenen roten Fraktion entfernt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 250 mg (39%); rote Nadeln mit Schmp. 248-250°C

$C_{22}H_{15}NO_2$ (325.1)	Ber.	C 81.20	H 4.65	N 4.31
(M^+ : 325)	Gef.	C 81.29	H 4.72	N 4.73

PMR ($CDCl_3$); τ [ppm] 2.4-3.1 (m)

IR [cm^{-1}] 1752, 1709, 1600, 1590, 1580, 1565, 1492, 1392, 725, 692

UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ): 496 (2000), 440 (2350), 247 [nm] (17650)

17. 5-Dimethylamino-5-methylmercapto-1-methyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin-4-on (69)

515 mg (2.5 mMol) DPCP und 350 mg (2.65 mMol) Tetramethylisothioharnstoff wurden in 10 ml Benzol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde mit 20 ml Äther verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des organischen Lösungsmittels im Vakuum entstand ein öliges Rückstand, in dessen PMR-Spektrum 69 nachgewiesen werden konnte.

18. 4,5-Dioxo-2,3-diphenyl-2-pyrrolin (70)

Die Aufarbeitung des Ansatzes 17 in gleicher Weise, wie unter 8. beschrieben, brachte bei der Auftrennung über eine Kieselgelsäule (Benzol/Essigester = 2:1) eine rote Zone, die nach Entfernung des Lösungsmittels aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 230 mg (35%); weinrote Nadeln mit Schmp. 194-195°C, identisch mit 44

$C_{17}H_{13}NO_2$ (263.1)	Ber.	C 77.54	H 4.98	N 5.32
(M^+ : 263)	Gef.	C 77.27	H 5.00	N 5.43

19. 5-Dimethylamino-1,5-dimethyl-2,3-diphenyl-2-pyrrolin-4-on (82)

620 mg (3.0 mMol) DPCP wurden mit 330 mg (3.3 mMol) Trimethylacetamidin in 15 ml Benzol 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches über Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) brachte nach einer schnell laufenden Zone (I) eine gelbe Zone (II), die mit Essigester/Methanol (4:1) eluiert wurde.

Zone II lieferte nach Entfernung des Lösungsmittels einen Festkörper, der aus Cyclohexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 510 mg (55%); gelbe Kuben mit Schmp. 103-104°C

$C_{29}H_{22}N_2O_2$ (306.4)	Ber.	C 78.40	H 7.24	N 9.14
(M^+ : 306)	Gef.	C 78.10	H 7.20	N 9.06

Aus der Zone I kristallisierten nach Abziehen des Lösungsmittels und Versetzen mit etwas Äther 110 mg eines blaß gelben Festkörpers aus. Dieser besteht aus einem Gemisch von zwei Verbindungen, die sich bisher noch nicht trennen ließen.

20. 4-Phenylimino-2,3-diphenyl-2-penten-carbonsäuredimethylamid (91)

310 mg (1.5 mMol) DPCP wurden mit 320 mg (2.0 mMol) Dimethylphenylacetamidin in Benzol 5 Tage auf Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte über Kieselgel (Benzol/Essigester = 2:1). Die schnell laufende gelbe Zone wurde abgenommen, und nach Entfernung des Lösungsmittels der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 70 mg (13%); farbloses Pulver mit Schmp. 155-156°C

$C_{25}H_{24}N_2O$ (368.2)	Ber.	C 81.48	H 6.57	N 7.61
(M^+ : 368)	Gef.	C 81.27	H 6.50	N 7.56

IR [cm^{-1}] 1650, 1630, 1590, 1490, 1390, 698

PMR ($CDCl_3$) τ [ppm] 2.5-3.3 (15 H;m), 7.04/7.12 (6 H;s), 8.20 (3 H;s)

21. Hydrochlorid des 1,6-Dimethyl-2,3-diphenyl-1,6-diazaspiro[4,4]-2-nonen-4-ons (97)

515 mg (2.5 mMol) DPCP wurden mit 290 mg (2.6 mMol) Dimethylpyrrolidinimin in 20 ml Benzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Zur erkalteten Lösung fügte man anschließend 20 ml Äther und schüttelte mit dreimal je 20 ml 2 n Salzsäure aus. Die vereinten wäßrigen Phasen wurden mit Äther gewaschen und anschließend mit Methylenchlorid das Hydrochlorid extrahiert. Der Rückstand (nach Entfernung des Lösungsmittels) wurde aus wenig Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 370 mg (42%); gelbe Kuben, die sich bei 168-170°C zersetzen.

$C_{21}H_{23}N_2OCl$ (354.6)	Ber.	C 71.06	H 6.54	N 7.90
	Gef.	C 70.89	H 6.53	N 8.24

Aus der benzolischen Lösung konnte durch Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstands aus Äthanol ein 2:1-Addukt erhalten werden.

Ausbeute: 220 mg (17%); blaß gelbe Kuben mit Schmp. 245-246°C

$C_{36}H_{32}N_2O_2$ (524.67)	Ber.	C 82.41	H 6.15	N 5.34
(M^+ : 524)	Gef.	C 81.01	H 6.27	N 5.55

22. 1,6-Dimethyl-2,3-bis-(4-chlorphenyl)-1,6-diazaspiro[4,4]-2-nonen-4-on (99)

Bei einem Ansatz analog 21. mit 550 mg Chlorphenylcyclopropenon (2.0 mMol) und 250 mg (2.2 mMol) 95 erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels und Versetzen mit Äthanol 240 mg (31%) eines Festkörpers, der aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 170 mg (22%); gelbe Nadeln mit Schmp. 183-184°C

$C_{21}H_{20}N_2OCl_2$ (387.3)	Ber.	C 65.12	H 5.20	N 7.23
(M^+ : 386/388)	Gef.	C 65.17	H 5.23	N 7.01

(Die äthanolische Mutterlauge enthielt neben weiterem 99 auch noch ein farbloses 2:1-Addukt. Eine Trennung der beiden Verbindungen wurde nicht vorgenommen.)

23. 5-Dimethylamino-2,3-diphenyl-1-azabicyclo[3,3,0]-2-octen-4-on (101)

410 mg (2.0 mMol) DPCP und 230 mg (2.20 mMol) 2-Dimethylamino-1-pyrrolin wurden in 10 ml wasserfreiem Benzol unter einer Stickstoffatmosphäre 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sich die Lösung allmählich gelb färbte. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelssäure mit Benzol/Essigester (1:1) aufgetrennt. Eine hellgelbe Zone wurde mit Methanol eluiert und nach Entfernung des Alkohols der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 380 mg (60%) hellgelbe Kuben mit Schmp. 134-135°C

$C_{21}H_{22}N_2O$ (318.2)	Ber.	C 79.20	H 6.97	N 8.80
(M^+ : 318)	Gef.	C 79.41	H 6.90	N 8.58

24. 5-Dimethylamino-2,3-bis-(4-tert.butyl-phenyl)-1-azabicyclo[3,3,0]-2-octen-4-on (102)

350 mg (1.1 mMol) 27 wurde mit 130 mg (1.17 mMol) Dimethylaminopyrrolin in 10 ml Benzol 25 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 23; man erhielt 325 mg (72%) Rohprodukt, das aus wenig Cyclohexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 250 mg (53%) gelbe Nadeln mit Schmp. 151-152°C

$C_{29}H_{38}N_2O$ (430.3)	Ber.	C 80.87	H 8.90	N 6.51
(M^+ : 430)	Gef.	C 80.57	H 8.74	N 6.60

25. 2-Piperidino-3,3-dimethyl-5,6-diphenyl-(3H)-pyridon-4 (114)

515 mg (2.50 mMol) DPCP wurden in 5 ml wasserfreiem Benzol in einer Stickstoff-atmosphäre mit 400 mg (2.65 mMol) 2-Piperidino-3,3-dimethylazirin versetzt, wobei eine augenblickliche Gelbfärbung eintrat. Man ließ 5 Stunden bei Raumtemperatur stehen und trennte nach Entfernung des Lösungsmittels über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Essigester (1:1) auf. Eine kräftig gelbe Zone wurde abgenommen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 690 mg (77%); gelbe Kuben mit Schmp. 153-154°C

$C_{24}H_{26}N_2O$ (358.49)	Ber.	C 80.41	H 7.31	N 7.81
(M^+ : 358)	Gef.	C 80.31	H 7.44	N 7.61

26. 4,6-Dioxo-5,5-dimethyl-2,3-diphenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridin (119)

320 mg (0.895 mMol) 114 wurden in 20 ml Äthanol mit 10 ml 2 n Salzsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt und dann bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 20 Stunden wurde die fast farblos gewordene Lösung mit 30 ml Wasser verdünnt und dann mit Benzol extrahiert (dreimal je 25 ml). Die vereinten Benzolphasen wurden gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Cyclohexan (1:3) umkristallisiert.

Ausbeute: 240 mg (94%); farblose Kuben mit Schmp. 212-213°C

$C_{19}H_{17}NO_2$ (291.35)	Ber.	C 78.33	H 5.88	N 4.81
(M^+ : 291)	Gef.	C 78.64	H 5.85	N 4.81

27. 2-Piperidino-3,3-dimethyl-5,6-bis-(4-chlorphenyl)-(3H)-pyridon-4 (128)

Ein 1.0 mMol-Ansatz [275 mg 29 und 160 mg 109 in 20 ml Benzol/Aceton (1:1)] lieferte bei einer gleichen Aufarbeitung wie unter 25. beschrieben, nach 19 Stunden 370 mg (86.5%) Rohprodukt, das aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 260 mg (61%) gelbe Nadeln mit Schmp. 183-184°C

$C_{24}H_{24}N_2OCl_2$ (427.39)	Ber.	C 67.45	H 5.66	N 6.56
(M^+ : 426/428)	Gef.	C 67.47	H 5.82	N 6.64

28. 2-Piperidino-3,3-dimethyl-5,6-bis-(4-tert.butyl-phenyl)-(3H)-pyridon-4 (129)

480 mg (1.52 mMol) 27 und 250 mg (1.65 mMol) 109 ergaben nach 24 Stunden (unter Bedingungen analog Versuch 25) 550 mg (77.5%) Rohprodukt. Umkristallisation erfolgte aus Petroläther.

Ausbeute: 380 mg (53.5%); gelbe Nadeln mit Schmp. 199-203°C

$C_{32}H_{42}N_2O$ (470.7)	Ber.	C 81.66	H 8.99	N 5.95
(M^+ : 470)	Gef.	C 81.61	H 8.94	N 6.10

29. 2-Piperidino-3,3-dimethyl-5,6-diphenyl-(3H)-pyridinthion-4 (130)

340 mg (1.53 mMol) Diphenylcyclopropenthion wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur in 10 ml wasserfreiem Benzol mit 415 mg (1.65 mMol) 109 versetzt. Nach wenigen Minuten hatte sich die Lösung dabei orangerot gefärbt. Nach 23 Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 420 mg (75%); metallisch grün glänzende Nadeln mit Schmp. 199.5-201°C

$C_{24}H_{26}N_2S$ (374.55)	Ber.	C 76.96	H 7.00	N 7.48	S 8.56
(M^+ : 374)	Gef.	C 76.76	H 6.88	N 7.53	S 8.37

30. Reaktion von 130 mit Methyljodid

370 mg (1.0 mMol) 130 wurden in 30 ml Aceton mit 570 mg (4.0 mMol) Methyljodid versetzt. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur wurde die entstandene orangegelbe Lösung eingedampft und in 20 ml Äthanol aufgenommen. Es wurde mit 5 ml 2n Salzsäure 30 Minuten zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 210 mg (70%); farblose Nadeln mit Schmp. 210-211°C; identisch mit 119

31. 6-Oxo-5,5-dimethyl-2,3-diphenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridinthion-4 (131)

190 mg (0.5 mMol) 130 in 10 ml Äthanol und 10 ml Methylenchlorid wurden mit 10 ml 2n Salzsäure versetzt und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde der größte Teil des Lösungsmittels entfernt und mit weiterer Salzsäure verdünnt, wobei ein hellgrüner Niederschlag ausfiel (130 mg). Dieser wurde aus wenig Butylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 100 mg (65%); dunkelgrün glänzende Nadeln mit Schmp. 201-202°C

$C_{19}H_{17}NOS$ (307.4)	Ber.	C 74.23	H 5.57	N 4.56
(M^+ : 307)	Gef.	C 74.31	H 5.57	N 4.23

32. 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-5,6-diphenyl-(3H)-pyridon-4 (133)

535 mg (2.6 mMol) DPCP lieferten in einem Versuch ganz analog zu 25. mit 300 mg (2.68 mMol) 132 in Benzol bei Raumtemperatur 750 mg (91%) Rohprodukt, das aus Benzol/Cyclohexan (1:5) umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 535 mg (72%); gelbe Kuben mit Schmp. 184-185°C

$C_{21}H_{22}N_2O$ (318.4)	Ber.	C 79.21	H 6.96	N 8.80
(M^+ : 318)	Gef.	C 79.43	H 7.03	N 8.75

33. Hydrolyse von 133

280 mg (0.88 mMol) 133 in 10 ml Äthanol wurden mit 10 ml 2n Salzsäure 5 Minuten zum Sieden erwärmt und dann bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 4 Tagen waren 220 mg (86%) quadratische Plättchen auskristallisiert (Schmp. 212-213°C), die sich als identisch mit 119 erwiesen.

34. 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-5,6-diphenyl-(3H)-pyridinthion-4 (134)

330 mg (1.5 mMol) Diphenylcyclopropenthion wurden in Aceton mit 200 mg (1.8 mMol) 132 unter Stickstoff 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Methylenchlorid über eine Kieselgelsäule aufgetrennt, die leuchtend rote Zone abgenommen und nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand aus Äther/Chloroform (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 290 mg (58%) metallisch grün glänzende Kuben mit Schmp. 219-220°C

$C_{21}H_{22}N_2S$ (334.5)	Ber.	C 75.41	H 6.63	N 8.38	S 9.59
(M^+ : 334)	Gef.	C 75.53	H 6.52	N 8.01	S 9.84

35. Hydrolyse von 134 zu 131

100 mg (0.3 mMol) 134 wurden in 20 ml Benzol/Äthanol (1:1) mit 5 ml 2 n Salzsäure 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 3 Stunden wurden 30 ml Benzol zugesetzt und die wäßrige Phase abgetrennt. Man erhielt aus der organischen Phase 90 mg (98%) Rohprodukt, das sich nach einer Reinigung über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid/Essigester (10:1) und Umkristallisation aus Isopropanol als identisch mit 131 erwies.

Ausbeute: 40 mg (43%); Schmp. 201-202°C

36. Reaktion von DPCP mit N,N-Dimethyl-N'-phenyl-formamidin

540 mg (2.62 mMol) DPCP wurden mit 400 mg (2.7 mMol) 135 in 10 ml wasserfreiem Toluol 18 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Versetzen des Rückstandes mit Äther erhielt man einen Festkörper (139), der aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 200 mg (30%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 258-259°C

$C_{37}H_{25}NO_2$ (515.6)	Ber.	C 86.19	H 4.89	N 2.72
(M^+ : 515)	Gef.	C 85.96	H 4.89	N 2.92

36 a. Triphenylmaleinimid (144)

Aus der ätherischen Mutterlauge des Versuchs 36. konnte über eine Säulentrennung (Laufmittel Benzol) eine gelbe Zone aufgefangen und daraus 110 mg (13%; aus Äthanol) gelbe Nadeln gewonnen werden.

Schmp. 176-177°C; Lit. 109: 177-178°C

$C_{22}H_{15}NO_2$ (325.28)	Ber.	C 81.20	H 4.65	N 4.31
(M^+ : 325)	Gef.	C 80.90	H 4.55	N 4.23

Unabhängige Synthese von 144

1.25 g (5.0 mMol) Diphenylmaleinsäureanhydrid wurden in 20 ml Äthanol mit 650 mg (7.0 mMol) Anilin 1.5 Stunden auf Rückfluß erwärmt. Die nach dem Erkalten entstandenen Kristalle wurden aus Äthanol gereinigt.

Ausbeute: 1.22 g (77%); Schmp. 176-177°C

37. 3,4-Diphenyl-pyrrolidino(1,2-a)-pyrimidon-2 (150)

515 mg (2.5 mMol) DPCP wurden mit 300 mg (2.72 mMol) 2-Aziridinyl-1-pyrrolin in 15 ml wasserfreiem Benzol in einer Stickstoffatmosphäre 4 Stunden auf Rückfluß erhitzt, wobei durch einen aufgesetzten Blasenähler Gasentwicklung feststellbar war. Der beim Entfernen des Lösungsmittels anfallende Festkörper wurde mehrmals mit Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 460 mg (64%); farblose Kuben mit Schmp. 253-255°C

$C_{19}H_{16}N_2O$ (288.35)	Ber.	C 79.14	H 5.59	N 9.71
(M^+ : 288)	Gef.	C 79.29	H 5.67	N 9.83

Ein 1.5 mMol-Ansatz in Aceton bei Raumtemperatur lieferte nach 7 Tagen ein Gemisch von mindestens 8 Substanzen (Dünnschichtchromatogramm). Es konnten daraus 230 mg (53%) rohes 150 isoliert werden; Schmp. 249-251°C.

38. 2-Oxo-3,4-diphenyl-pyrimido(1,2-a)-hexahydro-azepin (162)

410 mg (2.0 mMol) DPCP wurden mit 300 mg (2.22 mMol) 161 in wasserfreiem Benzol zum Sieden erhitzt (3 Stunden) und danach bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle (420 mg; 63%) wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 330 mg (52%); farblose Kuben mit Schmp. 249-251°C

$C_{21}H_{20}N_2O$ (316.41)	Ber.	C 79.72	H 6.37	N 8.85
(M^+ : 316)	Gef.	C 79.74	H 6.38	N 8.91

39. 5-Methoxy-2,3-diphenyl-1-azabicyclo[5,3,0]-2-decen-4-on (164)

850 mg (4.1 mMol) DPCP wurden in 10 ml wasserfreiem Toluol mit 570 mg (4.5 mMol) 163 62 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein Festkörper, der aus Cyclohexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 870 mg (64%); blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 164-165°C

$C_{22}H_{23}NO_2$ (333.4)	Ber.	C 79.25	H 6.95	N 4.20
(M^+ : 333)	Gef.	C 79.58	H 7.10	N 4.15

40. 5-Methoxy-2,3-diphenyl-1-azabicyclo[3,3,0]-2-octen-4-on (166)

515 mg (2.5 mMol) DPCP wurden mit 750 mg (7.5 mMol) 2-Methoxy-1-pyrrolin 40 Stunden in 10 ml wasserfreiem siedendem Toluol umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit 2 n Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wurde eingeeengt und über eine Kieselgelsäule mit Benzol aufgetrennt. Nach Eluieren mit Benzol/Essigester (1:1) und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 390 mg (51%); gelbe Kuben mit Schmp. 138-145°C

$C_{20}H_{19}NO_2$ (305.16)	Ber.	C 78.65	H 6.28	N 4.59
(M^+ : 305)	Gef.	C 78.69	H 6.16	N 4.67

41. 2-Methoxy-3,4,4-trimethyl-1-azetin (167)

11.1 g (0.075 Mol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden mit 8.5 g (0.075 Mol) 2,3,3-Trimethylazetidin-2-on in Analogie zu Lit. 95 in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei unter Gasentwicklung eine Lösung entstand. Danach wurde 30 Minuten zum Sieden erwärmt und die Lösung mit 50proz. Kaliumcarbonatlösung versetzt. Nach Trocknen über Ätzkali wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und anschließend unter vermindertem Druck der Rückstand fraktioniert. Man erhielt 8.0 g (84%) übelriechende Flüssigkeit; Sdp. 49-51°C/30 Torr.

42. 5-Methoxy-6,7,7-trimethyl-2,3-diphenyl-1-azabicyclo[3,2,0]-2-hepten-4-on (170)

515 mg (2.5 mMol) DPCP wurden mit 350 mg (2.75 mMol) 167 20 Stunden in 10 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß gehalten, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und der erhaltene Rückstand über eine Kieselgelsäule (Benzol/Essigester = 4:1) aufgetrennt. Aus der gelben Zone konnte ein Festkörper gewonnen werden, der sich aus Äthanol umkristallisieren ließ.

Ausbeute: 410 mg (49%) gelbe Nadelchen mit Schmp. 148-157°C

C ₂₂ H ₂₃ NO ₂ (333.4)	Ber.	C 79.25	H 6.95	N 4.20
(M ⁺ : 333)	Gef.	C 79.15	H 6.87	N 4.29

43. 5-Methoxy-7,7-dimethyl-2,3-diphenyl-1-azabicyclo[3,2,0]-2-hepten-4-on (172)

Bei einer analogen Durchführung [2.5 mMol DPCP und 300 mg (2.65 mMol) 2-Methoxy-4,4-dimethylazetin-1] und Aufarbeitung wie unter Versuch 42 erhielt man nach Umkristallisation aus Cyclohexan gelbe Kristalle.

Ausbeute: 440 mg (55%); Schmp. 127-128°C

C ₂₁ H ₂₁ NO ₂ (319.4)	Ber.	C 78.96	H 6.63	N 4.39
(M ⁺ : 319)	Gef.	C 78.80	H 6.42	N 4.64

44. 5-Methyl-2,3-diphenyl-6-oxa-1-azabicyclo[3,3,0]-2-octen-4-on (174)

620 mg (3.0 mMol) DPCP wurden mit 400 mg (4.7 mMol) Oxazolin 173 in 10 ml Toluol 68 Stunden auf 110°C erhitzt. Nach Erkalten der Lösung kristallisierten 175 mg (20%) hellgelbe Nadeln aus, die aus Äthanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 140 mg (16%); blaßgelbe Kuben mit Schmp. 242-243°C

C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ (291.35)	Ber.	C 78.33	H 5.88	N 4.88
(M ⁺ : 291)	Gef.	C 77.82	H 5.90	N 4.59

45. 5-Methylmercapto-2,3-diphenyl-1-azabicyclo[3,3,0]-2-octen-4-on (176)

515 mg (2.5 mMol) DPCP wurden mit 300 mg (2.6 mMol) 2-Methylmercapto-1-pyrrolin 18 Stunden in 10 ml wasserfreiem Toluol auf Rückfluß erhitzt. Nach 30 Stunden entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum. Der gelbe ölige Rückstand wurde über eine

Kieselgelsäule mit Äther gereinigt. Aus der gelben Zone ließen sich 660 mg (82%) Festkörper isolieren, der aus Cyclohexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 530 mg (66%); gelbe Kuben mit Schmp. 106–107°C

$C_{20}H_{19}NOS$ (321.45)	Ber.	C 74.73	H 5.96	N 4.36
(M^+ : 321)	Gef.	C 74.73	H 6.04	N 4.22

46. 2-Diäthylamino-3-methyl-1,4-diphenyl-6,6-dicyan-pentafulven (185)

1.02 g (4.0 mMol) 1,2-Diphenyl-4,4-dicyan-triafulven wurden in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert. In einer Stickstoffatmosphäre tropfte man dazu unter Rühren 450 mg (4.05 mMol) Diäthylaminopropin in 10 ml Methylenchlorid. Dabei trat eine sofortige Blaufärbung auf und der Festkörper löste sich auf. Es wurde anschließend noch 3 Minuten gerührt und dann mit 6 ml konzentrierter Perchlorsäure langsam (Kühlung) versetzt, wobei ein Farbwechsel nach orangegelb eintrat. Es wurde verdünnte Perchlorsäure (10 ml konz. + 40 ml Wasser) zugesetzt und geschüttelt, die organische Phase mit 30 ml 2 n Salzsäure gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit etwas Äthanol (+ 1 Tropfen Perchlorsäure) angerieben, die Kristalle abgesaugt und mit wenig Äthanol, dann mit Äther gewaschen: 1.58 g (85%) beigefarbenes Perchlorat.

1.4 g (3.0 mMol) davon wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst, mit 30 ml wäßriger Triäthylaminlösung geschüttelt, zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und das organische Lösungsmittel abgezogen. Der blaue Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und noch zweimal mit Wasser gewaschen, die Benzolphase filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Auf Zusatz von etwas Äthanol fielen 890 mg (81%) schwarzblaue Kristalle an; Schmp. 164–165°C (Lit. 97: 160–162°C).

$C_{25}H_{23}N_3$ (365.21)	Ber.	C 82.14	H 6.35	N 11.51
(M^+ : 365)	Gef.	C 81.84	H 6.38	N 12.03

Gesamtausbeute, bezogen auf das Triäfulven: 68.5% (Lit.: 65%).

47. 2-Methyl-3,5-diphenyl-4-dicyanmethylen-2-cyclopenten-1-on (186)

500 mg (1.37 mMol) 185 wurden in 20 ml Äthanol mit 8 ml 0.05 n Salzsäure 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel ein blaßgelbes Pulver aus, das in Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 350 mg (82%); farblose Nadeln mit Schmp. 149-150°C

$C_{21}H_{14}N_2O$ (310.12)	Ber.	C 81.26	H 4.51	N 9.03
	Gef.	C 81.57	H 4.43	N 9.26

48. 2,3-Diphenyl-3-(diphenylcyclopropenyl)-1,1-dicyan-1-propen (200)

3.09 g (15 mMol) DPCP wurden mit 3.66 g (15 mMol) 1-Benzyl-1-phenyl-2,2-dicyan-äthylen und 150 mg β -Alanin in 7 ml Acetanhydrid in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen fiel auf Zusatz von 3 ml Methanol ein orangefarbener Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 810 mg (12.5%); orangegelbe Nadeln mit Schmp. 235-236°C

$C_{32}H_{20}N_2$ (432.2)	Ber.	C 88.85	H 4.66	N 6.48
	Gef.	C 89.08	H 4.76	N 6.85

49. 2,3-Diphenyl-3-bis-(4-methoxyphenyl)-cyclopropenyl-1,1-dicyan-1-propen (204)

500 mg (1.88 mMol) 203 wurden mit 460 mg (1.88 mMol) 199 genau wie unter Versuch 48 beschrieben, behandelt. Man erhielt einen Festkörper, der aus Acetonitril umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 125 mg (13.5%); gelborange Nadeln, die sich oberhalb 256°C zersetzen.

$C_{34}H_{24}N_2O_2$ (492.2)	Ber.	C 82.89	H 4.81	N 5.69
	Gef.	C 82.80	H 4.81	N 5.85

50. 2-Amino-3-(diphenylcyclopropenyl)-1,1,3-triphenyl-1-propen (207)

1.03 g (5.0 mMol) DPCP wurden mit 690 mg (5.0 mMol) 206 in 5 ml Acetanhydrid mit 2 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat 5 Minuten auf Rückfluß erhitzt. Die beim Abkühlen ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert.

Ausbeute: 640 mg (40%); blaßgelbe Plättchen, die sich ab 275°C zersetzen.

$C_{21}H_{12}N_4$ (320.13) (M^+ : 320)	Ber.	C 78.72	H 3.78	N 17.50
	Gef.	C 78.70	H 3.75	N 17.57

51. Kondensation von DPCP mit Thiochromon-essigsäure-(2) -äthylester zu 210

1.03g (5.0 mMol) DPCP wurden mit 1.24g (5.0 mMol) 209 in 1.5 ml Acetanhydrid und 0.05 ml Bortrifluorid-Ätherat 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Methylchlorid aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand über Kieselgel mit Benzol aufgetrennt. Eine orange Zone wurde mit Essigester eluiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels entstandene Rückstand wurde aus wenig Butylacetat gereinigt.

Ausbeute: 500 mg (23%) gelbe Plättchen mit Schmp. 168-169°C

$C_{28}H_{20}O_3S$ (436.2)	Ber.	C 77.03	H 4.62
(M^+ : 436)	Gef.	C 77.07	H 4.64

52. 2-Benzyl-3-phenyl-3-(diphenylcyclopropenyl)-1,1-dicyan-1-propen (213)

1.03g (5.0 mMol) DPCP wurden mit 650 mg (2.5 mMol) 212 und 0.2 ml Bortrifluorid-Ätherat in 2.5 ml Acetanhydrid 2.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung fielen gelbe Kristalle aus, die nach 12stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 120 mg (10%); orangegelbe Plättchen mit Schmp. 210-211°C.

$C_{33}H_{22}N_2$ (446.19)	Ber.	C 88.75	H 4.97	N 6.28
	Gef.	C 88.82	H 5.05	N 6.35

53. Allgemeines Verfahren zur Umsetzung von Benzo-1,3-dithiolium- bzw. 1,3-Dithiolanium-Methosulfat mit CH-aciden Verbindungen

a) Darstellung des Benzodithiolium-Methosulfats 220 (Lit. 102)

1.84g (10.0 mMol) o-Phenyltrithiocarbonat wurden bei 160°C Badtemperatur mit 1.3g (10.3 mMol) Dimethylsulfat versetzt. Die gebildete Schmelze brauste bald danach auf und erstarrte nach etwa 5 Minuten. Nach insgesamt 25 Minuten wurde der Kristallkuchen abgekühlt und sofort zur Weiterreaktion verwendet.

b) Darstellung des 1,3-Dithiolanium-Methosulfats 223 (Lit. 102)

1.36g (10.0 mMol) Äthyltrithiocarbonat wurden mit 1.26g (10.0 mMol) Dimethylsulfat bei 100°C Badtemperatur 25 Minuten unter häufigem Schütteln gehalten. Das entstandene zähflüssige Öl wurde dann sofort weiter verwendet.

c) Umsetzungen der Methosulfate mit den CH-Aciden

5.0 mMol des Olefins wurden in Pyridin/Acetanhydrid möglichst rasch (mit der Bunsenflamme) mit dem frisch dargestellten Methosulfat erhitzt. In den meisten Fällen kristallisierten die Kondensationsprodukte aus den erkalteten Lösungen aus.

54. 2-(o-Phenylendithiomethylen)-3-dicyanmethylen-pentan (221)

670 mg (5.0 mMol) 219 wurden in 8 ml Acetanhydrid + 2 ml Pyridin mit 5.0 mMol 220 25 Minuten auf Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung kristallisierte ein Substanzgemisch aus. Durch Waschen mit Benzol (dreimal je 10 ml) und anschließender Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol) konnten aus der gelben Zone nach Entfernung des Lösungsmittels hellgelbe Plättchen (Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan) erhalten werden.

Ausbeute: 80 mg (5.5%); Schmp. 124-126°C

$C_{15}H_{12}N_2S_2$ (284.23)	Ber.	C 63.33	H 4.26	N 9.86
	Gef.	C 63.63	H 4.31	N 9.43

55. 2,4-(Bis-o-phenylendithiomethylen)-3-dicyanmethylen-pentan(222)

Das im Versuch 54 erhaltene Substanzgemisch wurde nach dem Waschen mit Benzol aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 800 mg (37%); rotbraune Kuben mit grünem Oberflächenglanz; Schmp. 180-181°C.

$C_{22}H_{14}N_2S_4$ (434.37)	Ber.	C 60.78	H 3.25	N 6.45
	Gef.	C 60.38	H 3.64	N 5.74

56. 2,4-Bis-(1,3-dithiolanylidene)-3-dicyanmethylen-pentan (224)

670 mg (5.0 mMol) 219 wurden im Gemisch aus 10 ml Acetanhydrid und 1.2 ml Pyridin mit 10.0 mMol 223 30 Minuten erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein Festkörper aus, der abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus Essigester umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 860 mg (25.5%) rote Kuben mit Schmp. 208-213°C (Zers.)

$C_{14}H_{14}N_2S_4$ (338.37)	Ber.	C 49.65	H 4.17	N 8.28
	Gef.	C 49.62	H 4.29	N 7.86

57. 1,5-Bis-dithiophenyl-2,4-diphenyl-3-dicyanmethylen-pentadien-1,4 (226)

Ansatz: 10.0 mMol 220

5.0 mMol (1.29 g) 212

Reaktionsdauer: 25 Minuten.

Die Reaktionslösung wurde nach Erkalten in 100 ml Wasser eingegossen, anschließend wurde mit Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel mit Essigester gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aus Chloroform/Äthanol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.2 g (43%); rotbraune Kuben mit grünem Oberflächenglanz; Schmp. 237-238°C.

$C_{32}H_{18}N_2S_4$ (558.4)	Ber.	C 68.77	H 3.25	N 5.02
(M^+ : 558)	Gef.	C 71.00	H 3.67	N 5.04

58. 1,5-Bis-dithioäthylen-2,4-diphenyl-3-dicyanmethylen-1,4-pentadien (227)

In einem analogen Versuch wie unter 56. beschrieben (5.0 mMol 212 + 10.0 mMol 223) erhielt man nach Aufnehmen des Reaktionsgemisches in Wasser, Abfiltrieren und Umkristallisation aus Essigester 850 mg (37%) orangefarbene Kuben; Schmp. 228-230°C.

$C_{24}H_{18}N_2S_4$ (462.4)	Ber.	C 62.28	H 3.92	N 6.06
	Gef.	C 62.29	H 4.03	N 6.18

59. 1,5-Bis-dithioäthylen-2,4-diphenyl-3-(cyan-carbomethoxymethylen)-1,4-pentadien (228)

1.46 g (5.0 mMol) 2-Benzyl-3-phenyl-1-cyan-crotonsäuremethylester wurden mit 10.0 mMol 223 in 4 ml Acetanhydrid + 1 ml Pyridin 25 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 15 ml Äther zur erkalteten Lösung schied sich ein Niederschlag ab, der aus Essigester/Äthanol (1:1) umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.05 g (42%); orangefarbene Kuben mit Schmp. 208-209°C

$C_{25}H_{21}NO_2S_4$ (495.42)	Ber.	C 60.55	H 4.27	N 2.83
	Gef.	C 60.55	H 4.47	N 2.74

60. 2,6-Bis-(o-phenylendithiomethylen)-cyclohexylidenmalodinitril (230)

500 mg (3.42 mMol) Cyclohexylidenmalodinitril wurden mit 10.0 mMol 220 in 2.5 ml Acetanhydrid + 0.6 ml Pyridin 10 Minuten erhitzt, wobei schon nach wenigen Sekunden in der Hitze eine Kristallisation einsetzte. Nach Erkalten wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Acetonitril/Chloroform (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 185 mg (12%); grün glänzende Nadeln mit Schmp. 259-260°C.

$C_{23}H_{14}N_2S_4$ (446.37)	Ber.	C 61.83	H 3.16	N 6.28
	Gef.	C 61.69	H 3.14	N 5.98

61. 2,6-Bis-äthylendithiomethylen-cyclohexylidenmalodinitril (231)

730 mg (5.0 mMol) Cyclohexylidenmalodinitril und 10.0 mMol 223 lieferten in einer Versuchsdurchführung wie bei 59. beim Erkalten orangegelbe Nadeln, die aus Benzol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 350 mg (10%); Zers. ab 246°C

$C_{15}H_{14}N_2S_4$ (350.37)	Ber.	C 51.37	H 4.03	N 8.00
	Gef.	C 51.68	H 4.09	N 7.85

62. 3-(o-Phenylendithiomethylen)- Δ^1 -tetrahydrobenzylidenmalodinitril (235)

Ansatz: 5.0 mMol 220 + 790 mg (5.0 mMol) 214

Nach 25 Minuten in siedendem Acetanhydrid (4 ml) + Pyridin (1 ml) schieden sich beim Erkalten aus der tief roten Lösung grauschwarz glänzende Nadeln ab, die mit Äthanol gewaschen und aus Acetonitril/Chloroform (1:1) umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 800 mg (52%); Zers. ab 235°C

$C_{17}H_{12}N_2S_2$ (308.32)	Ber.	C 66.18	H 3.92	N 9.09
	Gef.	C 66.10	H 4.04	N 9.24

63. 3-(Äthylendithiomethylen)- Δ^1 -tetrahydrobenzylidenmalodinitril (236)

5.0 mMol 223 ergaben mit 790 mg (5.0 mMol) 214 in einer Versuchsdurchführung wie unter 62. beschrieben, beim Erkalten ein metallisch glänzendes Produkt. Nach einer Umkristallisation aus Essigester erhielt man 650 mg (50%) mit Schmp. 220-221°C.

$C_{13}H_{12}N_2S_2$ (260.23)

Ber.	C	59.95	H	4.65	N	10.77
Gef.	C	60.24	H	4.66	N	10.73

64. Umsetzung von 215 mit 223

Bei einem 5.0 mMol-Ansatz analog 63. (930 mg 215) konnten durch Aufarbeitung über eine Kieselgelsäule mit Benzol und nach Umkristallisation aus Methanol 100 mg (7%) orange Nadeln (237) gewonnen werden.

Schmp. 164-166°C

$C_{15}H_{16}N_2S_2$ (288.26)

Ber.	C	62.50	H	5.56	N	9.72
Gef.	C	62.58	H	5.53	N	9.54

D. Zusammenfassung

1. Diphenylcyclopropenon (DPCP) reagiert mit Pentamethylguanidin bzw. Tetramethylisothioharnstoff zu 2-Pyrrolin-4-on-Derivaten (formale Einschlebung zwischen C-1 und C-2 des Diphenylcyclopropenons), die sich mit Malodinitril zu entsprechenden 5-Dicyanmethyl-Verbindungen kondensieren, mit Wasser zu 5-Oxoderivaten hydrolysieren lassen.
2. Tetramethylguanidin gibt mit DPCP unter Dimethylamin-Abspaltung ein dunkelblaues 2-Dimethylamino-aza-cyclopentadienon, das sich ebenfalls mit Malodinitril kondensieren läßt.
3. Cyclische und offenkettige, vollalkylierte Amidine reagieren mit Cyclopropenonen in der gleichen Weise wie die Guanidine, jedoch mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit. Bei diesen Reaktionen konnten in einigen Fällen Nebenprodukte isoliert werden (z.B. 2:1-Addukte unbekannter Struktur oder sog. "C-N-Insertionsprodukte").
4. Bei der Umsetzung von N,N-Dimethyl-N-phenylacetamidin mit DPCP war nur das C-N-Insertionsprodukt zu isolieren. Mit Dimethyl-phenyl-formamidin ergab sich unter Dimethylamin-Abspaltung ein 2:1-Addukt und daneben als Autoxidationsprodukt das Triphenylmaleinimid. Bei der Darstellung der zuletzt genannten Verbindung muß im Gegensatz zu den unter 1-3 erwähnten Reaktionen ein Angriff des Iminostickstoff-Atoms des Amidins an der Carbonylgruppe von DPCP erfolgt sein.
5. Dialkylamino-azirine setzen sich mit Cyclopropenonen bzw. Diphenylcyclopropenthion zu 3H-Pyridon- bzw. 3H-Pyridinthion-(4)-Derivaten um.
6. Aziridinylimine vereinigen sich mit DPCP unter Verlust von Äthylen zu Pyrimidon-Derivaten.
7. Imidsäureester und Imidsäurethioester ergeben mit DPCP 2-Pyrrolin-4-one.
8. 1-Diäthylamino-1-propin setzt sich mit 2,3-Diphenyl-4,4-dicyan-triafulven unter formaler Addition an die Doppelbindung des Dreiringes und anschließender Isomerisierung zu einem 6,6-Dicyano-pentafulven um.
9. Cyclopropenone kondensieren mit vinylenhomologen CH-aciden Verbindungen zu Vinyltriafulvenen.

10. Die Umsetzungen von Trisalkylmercapto-carbeniumsalzen mit CH-aciden Substanzen liefern lineare und gekreuzt konjugierte Triene, deren Elektronenspektren mit den nach verschiedenen HMO-Modellen berechneten Daten verglichen werden.

E. Literaturverzeichnis

1. R. Breslow, R. Haynie und J. Mirra, J.Amer.chem.Soc. 81, 247 (1959).
2. D.N. Kursanow, J.D. Koreshkov und M.E. Volpin, Izv.Akad.Nauk SSSR, Old.Khim.Nauk 3, 560 (1959), Chem.Abstr. 53, 21799 (1959).
3. S.L. Manatt und J.O. Roberts, J.Org.Chemistry 24, 1336 (1959).
4. M.L. Deem, Synthesis 1972, 675.
5. D. Wendisch, in Houben-Weyl-Müller "Methoden der org. Chemie" Bd. IV/3 S. 731, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1971).
6. K.T. Potts und J. Baum, Chem.Reviews 1974 in Druck.
7. E.D. Bergmann und I. Agranat, J.Amer.chem.Soc. 86, 3587 (1964).
8. a) E.D. Bergmann und I. Agranat, Tetrahedron 22, 1275 (1966).
b) M. Ueno, J. Murata und Y. Kitahara, Tetrahedron Letters (London) 1965, 2967.
9. J. Ciabattoni und E.C. Nathan, J.Amer.chem.Soc. 91, 4766 (1969).
10. E.D. Bergmann und I. Agranat, J.Chem.Soc. (London) C, 1971, 1541.
11. G.V. Boyd und K. Heatherington, Chem.Comm. 1971, 346.
12. H.U. Wagner, R. Seidl und H. Fauß, Tetrahedron Letters (London) 1972, 3883.
13. a) R.G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, 1973.
b) B. Saville, Angew.Chem. 79, 966 (1967).
14. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata und H. Shingu, J.Chem.Phys. 22, 1433 (1954); J.Chem.Phys. 26, 831 (1957).
15. A. Streitwieser jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" John Wiley & Sons, New York - London.
16. E. Heilbrunner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung" Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße 1968.
17. J. Ciabattoni, P.J. Kocienski und G. Melloni, Tetrahedron Letters (London) 1969, 1883.
18. R. Breslow, M. Oda und J. Pecoraro, Tetrahedron Letters (London) 1972, 4419.
19. A.S. Dreiding und M.A. Steinfels, Helv.Chim.Acta 55, 702 (1972).
20. A.S. Dreiding, V. Bilinski und M.A. Steinfels, Helv.Chim.Acta 55, 1075 (1972).
21. A.S. Dreiding und V. Bilinski, Helv.Chim.Acta 55, 1271 (1972).
22. G.J. Ray, A.K. Colter und R.J. Kurland, Chem.Phys.Letters 2, 324 (1968).
23. H. Günther, "NMR-Spektroskopie", G.Thieme Verlag, Stuttgart.
24. A.S. Kende und P.T. Izzo, Chem. & Ind. 1964, 839.
25. R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R.A. Peterson und J. Posner, J.Amer.chem.Soc. 87, 1320 (1965).
26. J. Ciabattoni und G.A. Berchtold, J.Org.Chemistry 31, 1336 (1966).

27. M. Franck-Neumann und C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* (London) 1969, 2659.
28. N. Obata und T. Takizawa, *Tetrahedron Letters* (London) 1969, 3403.
29. N. Obata und T. Takizawa, *Tetrahedron Letters* (London) 1970, 2231.
30. J.S. Chickos, *J.Org.Chemistry* 38, 3642 (1973).
31. J.W. Lown, T. Maloney und G. Dallas, *Canad.J.Chem.* 48, 584 (1970).
32. Th. Eicher und A. Hansen, *Tetrahedron Letters* (London) 1967, 1169.
33. E.D. Bergmann und I. Agranat, *J.Chem.Soc. (London) C*, 1968, 1621.
34. Th. Eicher, E.v. Angerer und A. Hansen, *Liebigs Ann.Chem.* 746, 102 (1971).
35. Th. Eicher und E.v. Angerer, *Liebigs Ann.Chem.* 746, 120 (1972).
36. T. Sasaki, K. Kanematsu und A. Kakehi, *J.Org.Chemistry* 36, 2451 (1971).
37. Y. Hayashi und H. Nozaki, *Tetrahedron* 27, 3085 (1971).
38. K.T. Potts, A.J. Elliott und M. Sorm, *J.Org.Chemistry* 37, 3838 (1972).
39. K.T. Potts und J. Baum, *Chem.Comm.* 1973, 833.
40. J.W. Lown, R.K. Smalley, G. Dallas und T.W. Maloney, *Canad.J.Chem.* 48, 89 (1970).
41. J.W. Lown und R.K. Smalley, *Tetrahedron Letters* (London) 1969, 169.
42. M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Letters* (London) 1966, 341.
43. J. Ciabattini und G.A. Berchtold, *J.Amer.chem.Soc.* 87, 1404 (1965).
44. D.N. Reinhoudt und C.G. Kouwenhoven, *Tetrahedron Letters* (London) 1973, 3751.
45. M.H. Rosen, I.Fengler und G. Bonet, *Tetrahedron Letters* (London) 1973, 949.
46. a) J. Sauer und H.W. Krapf, *Tetrahedron Letters* (London) 1969, 4279;
b) H.W. Krapf, Dissertation Universität München 1970.
47. A.S. Dreiding, M.A. Steinfels, H.W. Krapf, P. Riedel und J. Sauer, *Helv.Chim.Acta* 55, 1759.
48. R. Grigg, R. Hayes und J.L. Jackson, *Chem.Comm.* 1969, 1167.
49. R. Grigg, R. Hayes, J.L. Jackson und T. King, *Chem.Comm.* 1973, 349.
50. J.W. Lown und K. Matsumoto, *Canad.J.Chem.* 49, 1165 (1971).
51. J.W. Lown und K. Matsumoto, *Canad.J.Chem.* 49, 3119 (1971).
52. A. Hassner und A. Kascheres, *J.Org.Chemistry* 37, 2328 (1972).
53. Th. Eicher und J.L. Weber, *Tetrahedron Letters* (London) 1973, 1541.
54. Th. Eicher und J.L. Weber, *Tetrahedron Letters* (London) 1974, 1381.
55. J.W. Lown und K. Matsumoto, *J.Org.Chemistry* 36, 1405 (1971).
56. T. Sasaki, K. Kanematsu, Y. Yukimoto und E. Kato, *Synth.Comm.* 3, 249 (1973).
57. R. Breslow, M. Oda und J. Pecoraro, *Tetrahedron Letters* (London) 1972, 4415.

58. H. Ulrich, "Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes", Academic Press, New York - London 1967.
59. C.T. Sprouse, Diss. Abstr. Int. B 1970, 1184.
60. M.A. Battiste, J. Amer. chem. Soc. 86, 942 (1964).
61. H.U. Wagner, Persönliche Mitteilung; Messungen am Rapiidspektroskop.
62. S. Ruhemann, J. Chem. Soc. (London) 95, 984 (1909).
63. E.P. Kohler und C.R. Addinall, J. Amer. chem. Soc. 52, 1590 (1931).
64. O. Bayer und W. Eckert, in Houben-Weyl-Müller "Methoden der org. Chemie" Bd. VII/4 S. 1, G. Thieme Verlag Stuttgart (1968).
65. J.T. Baker und C.C. Duke, Austral. J. Chem. 25, 2467 (1972).
66. E.J. Moriconi und J.J. Murray, J. Org. Chemistry 29, 3577 (1964).
67. R. Pummerer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 338 (1911).
68. A. Hassner, J. Org. Chemistry 33, 2548 (1968).
69. a) L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" McGraw Hill, Inc. New York 1940
b) H.H. Jaffe, Chem. Reviews 53, 191 (1953).
70. A.D. Dow, Diss. Abstr. Int. B 28, 2338 (1967).
71. H. Ulrich, B. Tucker, F.A. Stuber und A.A.R. Sayigh, J. Org. Chemistry 33, 3928 (1968).
72. E. Dyer, Th.E. Majewski und J.D. Travis, J. Org. Chemistry 33, 3931 (1968).
73. H. Brederbeck, G. Simchen und E. Göcknel, Angew. Chem. 76, 861 (1964).
74. S. Hünig und L. Geldern, J. prakt. Chem. 24, 246 (1964).
75. R.W. Hoffmann, Chem. Ber. 106, 2174 (1973).
76. R.H. De Wolfe, "Carbocyclic Ortho Acid Derivates", Organic Chemistry, A Series of Monographs - Vol. 14 - Academic Press New York - London.
77. M.A. Mostoslavskii und I.N. Shevchuk, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1970, 21; Chem. Abstr. 72, 100398r.
78. H. Junek und H. Aigner, Mh. Chem. 102, 622 (1971).
79. H. Bauer, Chem. Ber. 104, 259 (1971).
80. J.W. Lown und T.W. Maloney, Chem. & Ind. 1970, 870.
81. P.A. Smith, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol. I, W.A. Benjamin Inc. 1965.
82. R.R. Schmidt, W.J. Mayer und H.U. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 1973, 2010
83. J. Davoll, J. Chem. Soc. (London) 1953, 3802.
84. D.A. Lightner und D.C. Crandall, Tetrahedron Letters (London) 1973, 1799.
85. N.L. Weinberg und E.A. Brown, J. Org. Chemistry 31, 4054 (1966).
86. A. Hassner, A.S. Miller und M.J. Haddadin, J. Org. Chemistry 37, 2682 (1972).

87. E.V. Dehmlow, Tetrahedron.Letters (London) 1967, 5177.
88. a) L. Ghosez, B. Haveaux und H.G. Viehe, Angew.Chem. 84, 468 (1972);
b) L. Ghosez und M. Rens, Tetrahedron Letters (London) 1970, 3765.
89. G. Kollenz, E. Ziegler, M. Eder und E. Prewedourakis Mh.Chem. 101, 1597 (1970).
90. Goro Kobuyoshi et al., Chem.Pharm.Bull., Japan 21, 1658 (1973).
91. D. Bormann, Angew.Chem. 85, 817 (1973).
92. A. LeBerre und C. Renault, Bull.Soc.chim.France 1969, 3139.
93. H. Ogura, M. Kawano und T. Itoh, Chem.Pharm.Bull., Japan 21, 2019 (1973).
94. E.V. Dehmlow, Chem.Ber. 102, 3863 (1969).
95. a) D. Bormann, Liebigs Ann.Chem. 725, 124 (1969);
b) D. Thomas und D.H. Aue, Tetrahedron Letters (London) 1972, 1807.
96. H.U. Wagner, Persönliche Mitteilung; G. Zoulek, Diplomarbeit Univ. München 1973.
97. Th. Eicher und Th. Pfisterer, Tetrahedron Letters (London) 1972, 3969.
98. F. Toda, Chem.Letters 1972, 621.
99. C. Sandorfy, "Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie"
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1961.
100. Th. Förster, Z.Elektrochem.angew.physik.Chemie 45, 548 (1939); Z.physik.Chem.
47, 245 (1940); Z.Elektrochem.angew.physik.Chemie 47, 52 (1941).
101. E. Lippert, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.phys.Chem. 61, 961 (1957).
102. R. Gompper und E. Kutter, Chem.Ber. 98, 1365 (1965).
103. H.U. Wagner, Dissertation Technische Hochschule Stuttgart (1967).
104. R. Zahradnik in "Advances in Heterocyclic Chemistry" - Vol. 5 - Academic Press,
New York - London 1965.
105. J. Fabian, A. Mehlhorn, J. Bermann und R. Mayer, Wissenschaftliche Zeitschrift
der Techn. Universität Dresden 14, 285 (1965).
106. H.C. Longuet-Higgins, Trans.Faraday Soc. 45, 173 (1949).
107. H.U. Wagner, Unveröffentlichte Arbeiten; R. Goetze Fortgeschrittenen-Praktikum 1973.
108. W. Bunge, in Houben-Weyl-Müller "Methoden der org. Chemie" Bd. I/2 S. 765,
G. Thieme Verlag Stuttgart 1959.
109. J.V. Scudi und H.G. Lindvall, J.Amer.chem.Soc. 57, 3202 (1935).

Lebenslauf

Am 3.4.1942 wurde ich als Sohn des Forstbeamten Hermann Ziegler und seiner Frau Franziska, geb. Meier in Waldmünchen/Opf. geboren. 1948 trat ich in die Volksschule in Waldmünchen ein. Ab Mai 1949, nach der Versetzung meines Vaters nach Kleinweil, besuchte ich die Volksschule in Großweil, von 1953 bis 1959 die Realschule in Murnau und anschließend die Oberrealschule in Garmisch-Partenkirchen, wo ich 1962 die Reifeprüfung ablegte. Nach Ableistung des Wehrdienstes begann ich im Sommersemester 1964 das Studium der Chemie an der Universität München. Im Oktober 1969 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab und begann dann mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit Januar 1972 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsprogramms tätig.

